# Прикладные проблемы

УДК 538.956+538.915 doi: 10.31857/S2076673420020039

## Лёд 0 в природной среде. Экспериментальные данные и предполагаемые области его существования

© 2020 г. Г.С. Бордонский*, С.Д. Крылов, А.А. Гурулев

Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита, Россия
*lgc255@mail.ru

## Ice 0 in the natural environment. Experimental data and assumed areas of its existence

G.S. Bordonskiy*, S.D. Krylov, A.A. Gurulev

Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Chita, Russia
*lgc255@mail.ru

*Received May 16, 2019 / Revised September 27, 2019 / Accepted December 13, 2019*

**Keywords:** ***cryochemical reactions, electromagnetic properties, ferroelectricity, ice 0, remote sensing, supercooled water.***

**Summary**

The paper presents the available experimental data on ice 0 and the assumed objects of the cryosphere in which it can exist. This ice is formed from supercooled volumetric water, and it precedes the formation of ices Ih or Ic, at temperatures below −23 °C. This crystalline modification has been recently predicted by computer simulations using methods of molecular dynamics. Ice 0 was then experimentally found by electromagnetic investigation of wetted nanoporous media. Interest in this modification of ice was aroused due to its special physical and chemical characteristics. A singularity of ice 0 is that it is a ferroelectric that has a high static dielectric constant. When ferroelectric ice 0 contacts other dielectrics at their boundaries a thin layer is formed due to the diffusion of electric charges, and its electrical conductivity is higher than that of the contacting media. High electrical conductivity in thin films allows investigating frozen dispersed media containing ice 0 using non-contact electromagnetic measurement methods. As this takes place, it becomes possible to register water freezing processes in objects existing at temperatures of −23 ÷ −100 C using microwave spectroscopy and remote sensing methods. It is assumed that ice 0 is involved in chemical transformations in different objects of the cryosphere – in the atmosphere, and vegetation and soil covers. Its formation in the pores of materials of man-made structures may exert influence on the life-time of mechanisms and structures at low temperatures due to increased electrocorrosion. Ice 0 is assumed to exist on cold planets and their moons. That is why studying the possibility of ice 0 appearing in different objects of the natural environment at negative temperatures is so important for understanding their properties and developing remote sensing methods.

**Citation:** Bordonskiy G.S., Krylov S.D., Gurulev A.A. Ice 0 in the natural environment. Experimental data and assumed areas of its existence. *Led i Sneg*. Ice and Snow. 2020. 60 (2): 263–273. [In Russian]. doi: 10.31857/S2076673420020039.

*Поступила 16 мая 2019 г. / После доработки 27 сентября 2019 г. / Принята к печати 13 декабря 2019 г.*

**Ключевые слова:** ***дистанционное зондирование, криохимические реакции, лёд 0, переохлаждённая вода, сегнетоэлектричество, электромагнитные свойства.***

Приводятся сведения о недавно открытом льде 0. Эта кристаллическая модификация образуется из переохлаждённой воды при температурах ниже −23 °С. Лёд 0, представляя собой сегнетоэлектрик, характеризуется особыми физико-химическими свойствами. Его существование возможно в поровом пространстве искусственных сооружений и природных сред на Земле, холодных планетах и их спутниках.

### Введение

В последние годы появились сообщения об открытии новой кристаллической модификации льда, названной *лёд 0* [1, 2]. Данная модификация образуется только из переохлаждённой воды, предшествуя образованию льда Ih или Ic. Лёд 0 был предсказан в цитируемых статьях теоретически при компьютерном моделировании свойств переохлаждённой воды при температурах ниже −23 °С. Он имеет следующие физические характеристики: элементарная ячейка содержит 12 молекул воды; их расположение

соответствует пространственной группе $P4_2/ncm$; плотность льда составляет 0–921 кг/м$^3$. Такой лёд образуется из переохлаждённой воды при температурах ниже −23 °C, создавая условие для гомогенной нуклеации льдов Ih и Ic; лёд 0 относится к сегнетоэлектрику. Экспериментально определить появление льда 0 трудно, так как пока нет доступных технологий получения объёмной метастабильной переохлаждённой воды при температурах ниже −20 °C из-за быстрого образования зародышей кристаллов льда. Область температур −37 ÷ −120 °C по этой причине названа зарубежными специалистами условно «no man´s land» [3], что можно перевести как «недоступная область».

В настоящее время самое низкое значение температуры переохлаждения, которого удалось достичь при охлаждении для капель воды размерами в несколько микрометров при их испарении в вакууме, составляет −46 °C [4]. Капли существовали несколько миллисекунд, их структуру определяли с помощью импульсного рентгеновского лазера фемтосекундной длительности. Весьма сложная методика получения переохлаждённой воды и измерений позволила лишь незначительно продвинуться в «недоступную область». Возникает вопрос: представляет ли практический интерес изучение свойств льда 0, если достичь глубокого переохлаждения объёмной метастабильной воды на период времени, достаточный для его наблюдения? Ответ, который будет дан на этот вопрос, – положительный, так как глубоко переохлаждённая вода (с температурами ниже −23 °C) со свойствами объёмной метастабильной воды может существовать в поровом пространстве разнообразных природных образований, а также на их поверхности в слоях, имеющих толщину несколько нанометров. При этом характеристики льда 0 позволяют объяснить многие необычные физико-химические свойства природных образований в криосфере Земли – в её атмосфере, растительных и почвенных покровах, а также в технических устройствах и строительных конструкциях.

## Экспериментальные результаты

После выхода в свет работ [1, 2] встал вопрос об экспериментальном обнаружении льда 0. В исследовании [1] полагали, что это возможно при использовании рентгеновских методов измерений. В работе [2] установили, что фазовый переход – нерезкий и должен происходить в интервале −23 ÷ −90 °C. Этот вопрос удалось решить авторам работ [5, 6], где при охлаждении воды, захваченной в поры силикатных материалов, впервые экспериментально обнаружено существование сегнетоэлектрического льда 0. Ранее было известно, что в нанопористых материалах, например в силикатах, возможно глубокое переохлаждение воды до −90 °C [7]. При этом в порах таких материалов содержится мономолекулярный слой прочносвязанной воды, и переохлаждённая вода близка по структуре к объёмной, т.е. она метастабильна [8, 9].

Лёд 0, который искали в пористой увлажнённой среде, обнаружен с использованием электромагнитных методов измерений. Была предложена оригинальная методика измерений, основанная на особенности льда 0 иметь сегнетоэлектрические свойства [6]. Известно, что сегнетоэлектрики характеризуются повышенным значением статической диэлектрической проницаемости $\varepsilon_s$, высоким уровнем электрических низкочастотных флуктуаций, повышенной электрической восприимчивостью, а также нелинейными их зависимостями от температуры и напряжённости внешнего электрического поля (в частности, наблюдается гистерезис физических характеристик от температуры и величины поля). Сущность методики состоит также в том, что для обнаружения льда 0 использована особенность образования на границе диэлектрика и сегнетоэлектрика тонкого слоя с высоким значением электропроводности из-за большой разности значений $\varepsilon_s$. Этот эффект обнаружен авторами работы [10]. В таком слое электропроводность может увеличиться на шесть порядков. Хотя толщина слоя около нанометра, он может проявиться при измерениях в микроволновом диапазоне. Реакция электромагнитного поля на среду с тонкими проводящими плёнками будет тем сильнее, чем больше площадь поверхности контакта сегнетоэлектрика и диэлектрика в единице объёма. У гидрофильных сорбентов она составляет сотни квадратных метров на грамм сухого вещества. В работах [5, 6] измерены коэффициент отражения микроволнового излучения по мощности от замерзающей увлажнённой пористой среды, помещённой в волновод, и прохождение мощности излучения через обра-

зец сорбента в зависимости от температуры. Результаты микроволновых экспериментов приведены на рис. 1. Они чётко показывают наличие особенностей при температурах ниже −23 °С.

В экспериментах, представленных в исследовании [6], измеряли также низкочастотные электрические флуктуации, определяемые эффектом Баркгаузена, который возникает в сегнетоэлектрических материалах из-за скачкообразного движения доменных стенок (находящихся на границах доменов внутреннего электрического поля) при внешних воздействиях на исследуемый материал. При этом резко изменяется поляризация среды, которая приводит к флуктуациям поляризационных зарядов на поверхности образцов. Эффект Баркгаузена всегда сопровождается гистерезисом при циклическом изменении температуры сегнетоэлектрика. Результаты измерения среднего значения амплитуды шумов для ячейки, заполненной увлажнённым материалом SBA-15, при её охлаждении до −140 °С и последующем нагревании, приведены на рис. 2. Результаты выполненных экспериментов были объяснены образованием в порах силикатных материалов сегнетоэлектрического льда 0. Сегнетоэлектрические свойства льда 0 повлияли как на возрастание коэффициента отражения микроволнового излучения из-за роста проводимости среды (см. рис. 1, *а*), так и на гистерезис шумов (см. рис. 2) в зависимости от температуры. Температура резких изменений электрических параметров по результатам измерений находится вблизи −23 °С, что соответствует предсказанному теоретически значению температуры, ниже которой из переохлаждённой объёмной воды образуется лёд 0. Отметим, что влияние образовавшихся проводящих слоёв оказалось наиболее выраженным при температурах −50 ÷ −120 °С (см. рис. 1, *б*).

Лёд 0 может формироваться в любых пористых структурах, в частности, входящих в состав биологических объектов. Например, значительный объём пор нанометрового размера есть в тканях древесной растительности. Авторы работы [11] провели эксперименты по измерению прохождения мощности микроволнового излучения через насаждения сосны обыкновенной в зимний период времени. Измерения вели непрерывно в течение нескольких суток в условиях, когда суточные колебания температуры достигали 20 °С в интервале от −5 до −40 °С. Исследовали зависимость проходящей мощности микроволнового излучения на частоте 5,3 ГГц от температуры при её циклическом суточном изменении. Результаты измерений потерь мощности в ветках сосны, осреднённые за 10 суток измерений, в виде двух графиков приведены на рис. 3. Один график соответствует понижению,

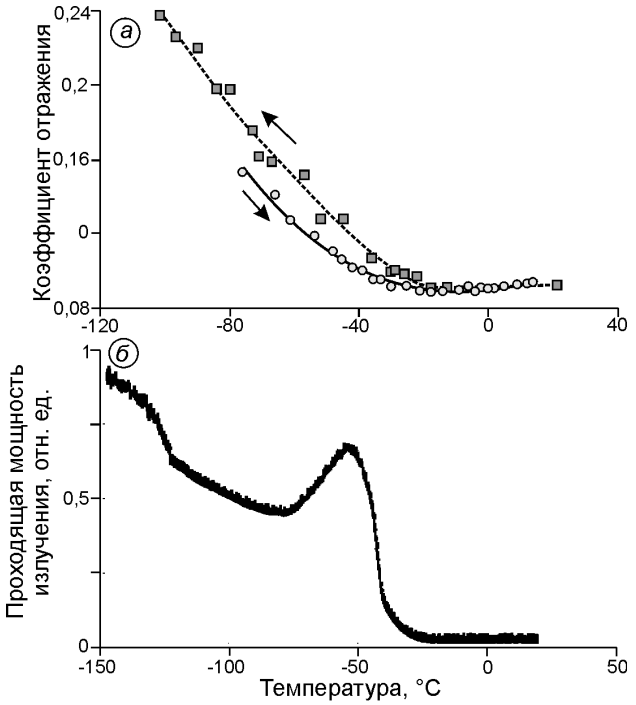


**Рис. 1.** Результаты измерения микроволновых параметров увлажнённых сред при отрицательных температурах.

*а* – зависимость от температуры коэффициента отражения мощности микроволнового излучения от увлажнённого силикагеля Acros 60 (силикагель для хроматографии, Бельгия) в волноводе на частоте 12,4 ГГц; весовая влажность 3,5%, стрелками показано направление изменения температуры в цикле охлаждение–нагревание; *б* – результаты измерений проходящей мощности излучения (в относительных единицах) через увлажнённый силикатный сорбент SBA-15 в зависимости от температуры на частоте 94 ГГц в процессе охлаждения среды; весовая влажность ~120%

**Fig. 1.** The results of measurement of microwave parameters of humidified environments at low temperatures.

*a* – temperature dependence of the reflection coefficient of the microwave power from the moistened Acros 60 silica gel (Belgium) in a waveguide at a frequency of 12.4 GHz; weight humidity 3.5%, the arrows indicate the direction of temperature change in the cooling-heating cycle; *б* – the results of measurements of the transmitted radiation power (in relative units) through the humidified silicate sorbent SBA-15 depending on the temperature at a frequency of 94 GHz in the process of cooling the medium; weight humidity ~120%

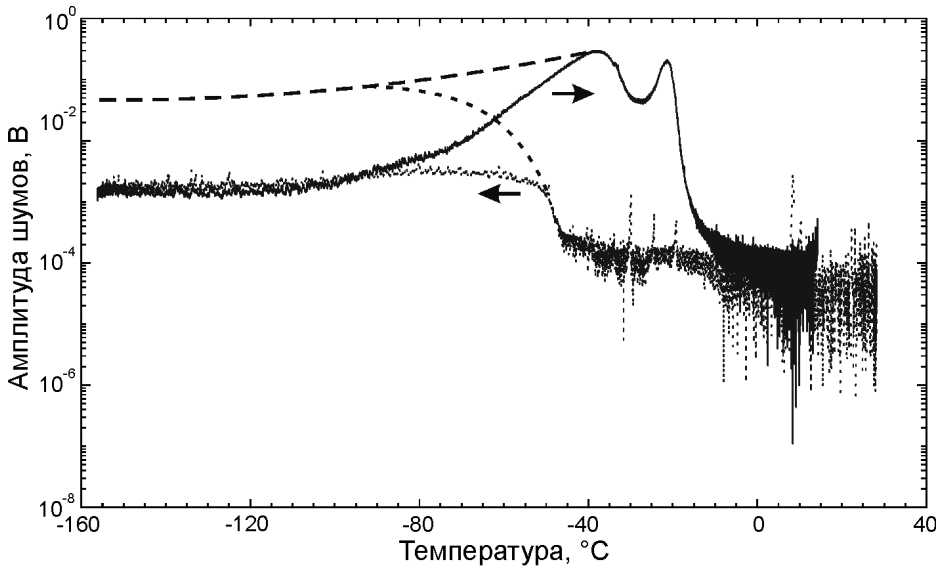


**Рис. 2.** Графики среднего значения амплитуды шумов образца из сорбента SBA-15 в полосе 1–100 Гц на выходе усилителя в зависимости от температуры в цикле охлаждение–нагревание среды.
Весовая влажность образца 110%; штриховые линии – верхние оценки шумов при росте импеданса ячейки, стрелки вблизи графиков указывают направление изменения температуры

**Fig. 2.** Graphs of the average amplitude of the noise of the sample SBA-15 in the 1-100 Hz band at the amplifier output, depending on the temperature in the cooling-heating cycle.
The weight humidity of the sample is 110%; the dashed lines are the upper noise estimates with increasing cell impedance, the arrows near the graphs indicate the direction of temperature change

другой – возрастанию температуры воздуха при их суточных вариациях. Сигнал записывался с интервалом 1 °C. Предварительно установку калибровали по прохождению сигнала в свободном пространстве. Температуру веток измеряли электронным термометром по температуре воздуха.

В процессе измерений обнаружен гистерезис значений потерь мощности проходящего излучения в зависимости от температуры веток деревьев. Причём потери различались при одной и той же температуре. Они оказались выше для зависимости, при которой температура веток возрастала. Такую особенность двух графиков (охлаждения и нагревания веток) нельзя объяснить на основе простого представления о замерзании водных растворов, когда при понижении температуры вода превращается в лёд и электромагнитные потери объекта существенно понижаются. В данном эксперименте вместо понижения потерь в ветках сосны после замерзания в них жидкости, напротив, наблюдали повышенные потери после цикла охлаждения (при последующем нагревании, см. верхний график на рис. 3). Эффект объясняется формированием льда 0 в мелких порах при температурах ниже −23 °C. Как уже было объяснено, на контакте диэлектрика с сегнетоэлектриком и образовании проводящих плёнок [10] имеет место рост фактора потерь [6]. То же происходит для вещества тканей сосны с возрастанием поглощения среды при достижении температуры веток −25 ÷ −40 °C. При последующем нагревании древесных тканей исчезновение льда 0 происходило при температурах выше −23 °C, так как фазовый переход вода–лёд 0 нерезкий, что и вызывало гистерезис потерь. Если рассмотреть полученный результат с общих позиций нелинейных явлений, то можно отметить, что ткани увлажнённой древесины имеют нелинейные физические свойства в зависимости температуры. Гистерезис также подтверждает появление в объекте сегнетоэлектрической фазы.

Ветки сосны состоят из двух макроскопических структурных компонентов – хвои и древесины, поэтому возник вопрос о различии их электромагнитных характеристик. Для решения этого вопроса выполнен лабораторный эксперимент на частоте 34 ГГц с замораживанием отдельно хвои и древесины веток и измерением прохождения мощности излучения через эти

компоненты. Как было установлено, гистерезис потерь имел место не в хвое веток, а в их древесине. В работе [11] эту особенность объяснили строением пор – в древесине веток они имеют вид тонких цилиндров, а в хвое – округлые. Такие структуры имеют разные электромагнитные свойства. Волокнистые поры и вода в них в процессе поляризации в переменных полях имеют меньшие поля рассеяния, так как домены электрического поля располагаются вдоль волокон. Поля вне тонких цилиндров на их торцах занимают относительно небольшие объёмы, следовательно, такие структуры имеют более низкое значение свободной энергии по сравнению с округлыми формами. По этой причине в волокнах облегчено образование сегнетоэлектрического льда 0 по сравнению со случаем округлых пор с водой.

Как оказалось, отчётливо выраженный эффект гистерезиса электрических шумов наблюдали для силикатного сорбента SBA-15, имеющего длинные цилиндрические поры нанометрового диаметра (см. рис. 2). При этом возможно также влияние различий химического состава растворов в клетках двух структур и материала стенок пор. Например, для другого сорбента с цилиндрическими порами MCM-41 выраженный эффект отсутствовал [6]. Отметим, что в стенках клеток древесины сосны содержится большой объём пор с размерами менее 2 нм (75% общего объёма) [12], что приводит к возможности глубокого переохлаждения жидкой воды в них. Понижение температуры фазового перехода лёд–вода в поровом пространстве определяется формулой Гиббса–Томсона $\Delta T = C/(r - t)$ [9], где $r$ – радиус поры, нм, $t$ – 0,4 нм для силикатных материалов, $C$ – константа, приблизительно равная 50 °C × нм. Причём эти поры открываются при увлажнении древесины и исчезают при высушивании среды. Их удельная площадь поверхности составляет ~100 м$^2$ на грамм сухого вещества. Очевидно, что образование льда 0 определяется формой пор, общей увлажнённостью образца и другими свойствами пористой среды, что может приводить к особенностям фазового превращения, в том числе сдвигу границы температуры фазового перехода. Кроме того, на массу образовавшегося льда может влиять время выдержки среды при определённых значениях её температуры,

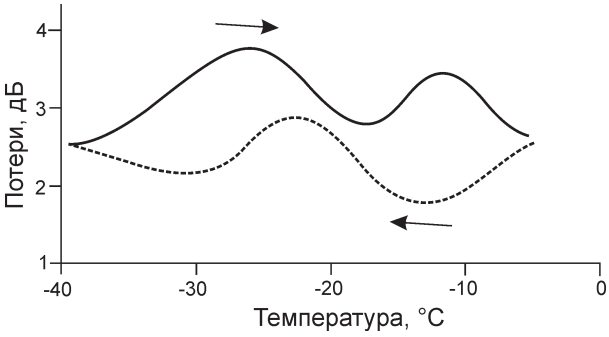


**Рис. 3.** Зависимость потерь мощности излучения на частоте 5,3 ГГц (в децибелах) при его распространении через ветки сосновых деревьев.
Усреднение значений потерь в течение 10 сут., стрелки вблизи графиков указывают на направление суточных изменений температуры

**Fig. 3.** Dependence of radiation power loss at a frequency of 5.3 GHz (in decibels) during its propagation through the branches of pine trees.
Averaging loss values for 10 days, the arrows near the graphs indicate the direction of daily temperature changes

поэтому существует широкий интервал физических характеристик пористых сред, определяемый формированием в них льда 0.

## Поиски льда 0 в криосфере

Рассмотрим результаты экспериментальных исследований льда 0. Он, как уже отмечалось, образуется в пористых телах, поэтому можно ожидать его появления в верхних слоях почв, грунтов, растительных и снежно-ледяных покровов в холодных регионах планеты. Поиски данной модификации льда можно вести и в атмосфере, и в её верхних слоях.

***Атмосфера.*** Средняя температура воздуха вблизи поверхности Земли по данным метеонаблюдений имеет значение ~20 °C. В полярных областях температура может понижаться до −70 °C, а в отдельные периоды на больших высотах до −140 °C. Стабильно низкие температуры, ниже −20 ÷ −80 °C, наблюдаются в верхней тропосфере, в страто-, мезо- и термосфере. На рис. 4 приведены средние значения температуры воздуха по высоте из работы [13]. На нём выделена область температур и высот, где возможно образование льда 0. Видно, что необходимые условия имеются с высот от нескольких километров до ~100 км. С понижением темпера-

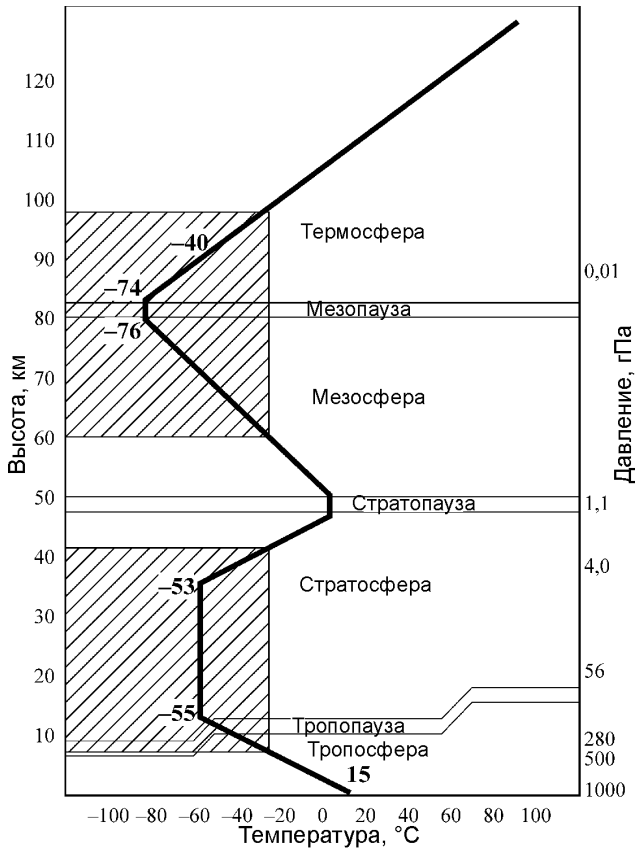


**Рис. 4.** Вертикальное распределение среднего значения температуры по данным [13].
Заштрихована область высот и температур, где возможно образование льда 0

**Fig. 4.** The vertical distribution of the average temperature according to [13].
The region of heights and temperatures is shaded, where ice formation is possible

туры, однако, давление насыщенных паров падает, и на больших высотах температура конденсации водяного пара заметно понижается. При этом конденсация облегчена на пористых гидрофильных частицах, поступающих в верхние слои атмосферы из космического пространства, с поверхности Земли и из её недр. Это позволяет предположить, что в атмосфере образуются ледяные облака из частиц, содержащих некоторое количество льда 0.

***Мезосфера.*** Как известно, в мезосфере на высотах 70–85 км образуется особый вид облаков – серебристые [13]. Эти облака состоят из ледяных частиц, которые сформировались при конденсации пара на частицах пыли (вулканического или метеорного происхождения). Их средние размеры составляют 20–100 нм. Несмотря на низкую концентрацию и малые размеры частиц в серебристых облаках, обнаружено выраженное отражение от них не только светового излучения, но и сигналов радаров от слоёв толщиной ~100 м на частотах от 2 МГц до 1 ГГц [14]. Создаётся впечатление, что отражающие слои состоят из «металлических» частиц, так как отражение от ледяных частиц нанометровых размеров с низким значением диэлектрической проницаемости при их объёмной концентрации ~10 нг/м$^3$ [15] практически не должно регистрироваться. Вместе с тем в современной теории рассеяния электромагнитного излучения известен необычный феномен резкого усиления поглощения и рассеяния малыми металлическими частицами (размеры которых много меньше длины волны), охватывающего область частот от ультрафиолета до радиочастот. Это связано с образованием поверхностных мод в проводящих частицах, для которых действительная часть диэлектрической проницаемости имеет отрицательные значения. При этом интенсивность рассеяния излучения возрастает в случае анизотропии формы частиц [16]. Этим условиям (металлическая проводимость, анизотропия формы частиц) удовлетворяют частицы пыли, покрытые льдом 0.

Радарные методы определения мезосферных облаков на низких частотах требуют высоких мощностей излучения, так как интенсивность отражённых сигналов мала. Однако интенсивность рассеяния на малых анизотропных частицах с проводящими слоями, например, на частоте 90 ГГц, должна возрасти приблизительно на семь порядков по сравнению с частотой 1 ГГц [16]. Для проверки существования такого эффекта можно использовать метод микроволновой радиометрии по обнаружению отражённого радиотеплового излучения Солнца от серебристых облаков во время его восхода и захода. Микроволновая радиометрия не требует громоздких мощных установок. В настоящее время имеются разработки компактных радиометрических комплексов, например, один из них представлен в работе [17].

Косвенное подтверждение образования облаков изо льда 0 связано с температурным диапазоном их появления. Согласно [15], типичная температура серебристых облаков составляет −70 ÷ −140 °С. Эти значения совпадают с макси-

мумом микроволновых потерь воды в силикатном материале SBA-15, обнаруженном при лабораторном эксперименте (см. рис. 1, *б*). Отметим, что измеренная масса ледяных частиц на высотах 80–90 км составляет 10–30 нг/м$^3$ [15]. Это означает, что эквивалентный монолитный слой льда в столбе 1 км составляет порядка 1 нм (или несколько размеров молекул воды). Отражение радиоволн от таких масс вещества возможно только, если в облаке имеются кластеры изо льда с высокой электропроводностью. Объяснение электрических свойств серебристых облаков и создание новых методов их наблюдений важно для мониторинга климатических изменений. В настоящее время установлено, что их более частое появление связано с увеличением концентрации в атмосфере углекислого газа и метана [14, 15].

***Страто- и тропосфера.*** Как видно из рис. 4, условия образования льда 0 имеются в страто- и тропосфере. Установлено, что поверхность ледяных частиц может влиять на деструкцию озона в конце зимы и начале весны [18]. Такие частицы формируются при температурах ниже −84 °C. Однако процессы в переохлаждённых облаках в стратосфере, как отмечалось в [19], изучены пока недостаточно. Раньше исследователи не учитывали наличие в стратосфере ледяных частиц изо льда 0, которые имеют иное значение химического потенциала, а следовательно, другой была и химическая активность их поверхности по сравнению с веществом льдов Ih и Ic. Это требует более глубокого исследования процессов деструкции озона и выводов о влиянии на них тех или иных химических соединений (а не только фреона).

В тропосфере также вероятен механизм образования льда 0, отличный от замерзания свободно парящих капель воды. При быстром вертикальном подъёме воздуха, например, при набегании потоков на горные системы и адиабатическом расширении, происходит охлаждение воздуха с возникновением конденсации пара. Это возможно и в протяжённых по высоте грозовых облаках, где в их верхних слоях из-за конвективного подъёма воздуха температура может достигать −30 °C [13]. При возникновении сегнетоэлектрических частиц изо льда 0 должен проявляться особый механизм электризации частей облаков. В частности, в исследовании [20] на основе самолётных измерений отмечено, что электризация ледяных кристаллов в грозовых облаках не наблюдается при температурах ниже −22 °C. Это значение совпадает с температурой образования льда 0, которое вряд ли случайно. Согласно последним исследованиям механизма электризации трением, установлено, что он определяется удалением при механическом взаимодействии с другими телами прилипших к поверхности заряженных ионов гидроксила [21]. Тогда эффект исчезновения электризации при температурах ниже −22 °C можно объяснить появлением сильных поверхностных электрических полей сегнетоэлектрического льда 0, которые удерживают ионы гидроксила от удаления. Механизмы электризации с участием льда 0 требуют специального изучения. Это тем более актуально, поскольку в теории грозового электричества до сих пор нет единого мнения о механизмах его возникновения. Понимание механизмов электризации гидрометеоров в атмосферных явлениях (при грозах, снегопадах, тайфунах, торнадо, извержениях вулканов) и возникновения грозовых разрядов важно для создания более эффективных систем грозозащиты, в том числе для авиации.

***Растительные покровы.*** Как показано в работе [11], лёд 0 образуется в капиллярах древесины сосны при низких температурах, что связано с широким набором размеров пор. В меньших порах (2–3 нм) вода не замерзает до −45 °C. Отметим, что значение −45 °C соответствует обнаруженной два десятилетия назад «сингулярной точке» переохлаждённой воды, для которой наблюдали резкое изменение теплоёмкости при постоянном давлении, коэффициента изотермической сжимаемости и изобарического коэффициента теплового расширения [22, 23]. В настоящее время считается, что данной температуре соответствует точка на линии Видома при нормальном атмосферном давлении [22]. Линия Видома определяет особое состояние переохлаждённой воды и исходит из второй её критической точки в фазовом пространстве давление–температура. Если лёд 0 образуется близко к −45 °C, то можно ожидать ускорения криохимических превращений в порах различных сред с участием воды. С одной стороны, при фазовом переходе изменяется химический потенциал ледяных частиц, с другой стороны, на линии Видома возникают сильные флуктуации энтропии и плотности

воды. Такие условия могут приводить к преодолению молекулами воды барьера реакций и ускорению химических превращений вблизи −45 °C. Правда, интервал температуры такого ускорения, по данным работы [24], достаточно узок и составляет 0,1–1 °C. Представленные в работе [25] данные показывают гибель растительных клеток при охлаждении ниже −45 °C. Возможно, это связано с резким усилением химических превращений при этой температуре и разрушением структур из органических молекул.

Таким образом, в растительных покровах можно ожидать активации криохимических процессов как при температурах ниже −23 °C, так и вблизи линии Видома, которая может сдвигаться в зависимости от химического состава растворов органических веществ и солей в воде, а также величины давления в порах. Принципиальная возможность изменения физико-химических параметров растительных покровов при отрицательных температурах создаёт предпосылки для изучения поведения растворов в растительных тканях. Здесь можно отметить вопросы устойчивости растительности к заморозкам и деструкции замороженных биологических тканей в некоторых температурных интервалах (в отличие от распространённого мнения о консервации при замораживании).

***Почвы и грунты.*** Принято считать, что при замерзании почв и грунтов происходит замедление миграции жидких компонентов дисперсной среды. В мелкодисперсных средах, например в глинах, вода вымерзает при охлаждении до −70 °C, т.е. в глине вероятно формирование льда 0. Его присутствие может объясняться особыми криохимическими явлениями при охлаждении верхних слоёв почв и грунтов, а также при ускорении выветривания трещиноватых горных пород. Поскольку в мёрзлой породе появляется новая твёрдая фаза, возникают дополнительные поверхности раздела: лёд 0 – лёд Ih; лёд 0 – минеральные частицы; лёд 0 – жидкая вода. В частности, неожиданным оказалось обнаружение на поверхности кометы Чурюмова–Герасименко десятков молекул органических соединений [26]. Другой пример: на поверхности Титана, спутника Сатурна, найден винилцианид, который может формировать мембраны живых клеток [27]. Возникает вопрос, как сложные молекулы могут образовываться и накапливаться при температурах значительно ниже 0 °C? Кроме фотохимических превращений, ответ связывается с появлением электрически (и химически) активного, по сравнению со льдом Ih, льда 0, а также с существованием особой точки повышенных флуктуаций жидкой воды на линии Видома, определяемой наличием второй критической точки воды.

Благоприятные условия для образования льда 0 имеются на холодных планетах Солнечной системы. Например, на Марсе средняя температура вблизи поверхности составляет около −45 °C, а в марсианской атмосфере содержится около 0,1% водяного пара. Значительные колебания температуры, а также большое количество мелкой пыли в атмосфере приводят к фазовым переходам воды, в том числе и в полярных шапках. Зафиксировано значительное изменение полярных шапок, состоящих из смеси водного льда и углекислотного льда при их таянии и замерзании. Так, метан, обнаруженный в атмосфере Марса, может формироваться при взаимодействии твёрдой углекислоты и переохлаждённой воды в её поровом пространстве. Холодные периоды существовали и в геологической истории Земли, когда светимость Солнца и парниковый эффект были недостаточны для плавления льда на больших пространствах и ледяной покров покрывал всю поверхность нашей планеты. В то же время геологические данные указывают на существование жизни и в такие периоды. Важно исследовать влияние льда 0 на разнообразные процессы, протекающие на поверхности холодных космических тел и в их недрах.

***Технические устройства.*** Образование льда 0 в порах строительных материалов, особенно в металлических конструкциях в северных регионах, может приводить к ускорению коррозии металлов при низких температурах (−23 ÷ −60 °C). Например, в исследовании [28] отмечали повышенный износ конструкций машин и механизмов в районах Крайнего Севера. Можно предположить особый механизм разрушения металлов. Поры в металлах могут иметь вид вытянутых образований, заполненных водой. При колебаниях температуры и возникновении её в их среде градиента в порах могут возникать замкнутые электрические токи из-за появления термоЭДС на контактах лёд 0 – металл. Электрокоррозия на контактах различных материалов во влажном воздухе – хорошо известное явление. В случае

льда 0 этот эффект может возникать в пористых электропроводящих средах. Ранее ускорение коррозии металла при контакте со льдом исследовали в работе [29], авторы которой сделали вывод, что этот эффект связан с влиянием структурных дефектов льда. В случае со льдом 0 коррозия может быть усилена, так как дефекты в сегнетоэлектриках несут дополнительные электрические заряды [30].

## Заключение

Обнаружение новой кристаллической модификации водного льда – льда 0, представляющего собой переходную форму от глубоко переохлаждённой метастабильной воды при температурах ниже – 23 °С ко льдам Ih и Ic, позволяет по-новому взглянуть на физико-химические процессы в криосфере. Существенная особенность льда 0 – наличие у него сегнетоэлектрических свойств. Следовательно, лёд 0 должен более активно участвовать в криохимических превращениях, чем льды Ih и Ic, из-за более высокого химического потенциала поверхности кристаллов этого льда. Земная атмосфера – область криосферы, где лёд 0 наиболее активно участвует в физико-химических и в фотохимических превращениях. Большие площади сезонно замерзающей почвы – особый биохимический реактор, где возможно ускорение некоторых химических реакций с участием переохлаждённой воды. Это относится к районам Арктики и Субарктики. Лёд 0 также должен существовать на холодных планетах, их спутниках и внутри иных космических тел с характерными температурами от −23 до −120 °С.

При конденсации водяного пара на твёрдых мелких частицах и в их порах с большой площадью порового пространства при температурах ниже −23 °С такие частицы приобретают особые электромагнитные свойства. Они становятся похожими на мелкие металлические частицы. Поэтому появление льда 0 в структурах, содержащих воду, может регистрироваться по изменению их микроволновых и электрофизических характеристик. Это позволяет дистанционно определять наличие в них воды при измерениях рассеяния, поглощения и отражения электромагнитных излучений в оптическом, инфракрасном и микроволновом диапазонах. Изучение разнообразных характеристик объектов, содержащих лёд 0, имеет большой научный и прикладной интерес.

**Благодарности.** Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 18-05-00085.

**Acknowledgments.** This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project № 18-05-00085.

## Литература

1. *Russo J., Romano F., Tanaka Y.* New metastable form of ice and its role in the homogeneous crystallization of water // Nature Materials. 2014. V. 13. № 7. P. 733–739.
2. *Quigley D., Alfè D., Slater B.* On the stability of ice 0, ice I, and Ih // Journ. of Chemical Physics. 2014. V. 141. P. 161102.
3. *Mishima O., Stanley H.E.* The relationship between liquid, supercooled and glassy water // Nature. 1998. V. 396. № 6709. P. 329–335.
4. *Sellberg J.A., Huang C., McQueen T.A., Loh N.D., Laksmono H., Schlesinger D., Sierra R.G., Nordlund D., Hampton C.Y., Starodub D., DePonte D.P., Beye M., Chen C., Martin A.V., Barty A., Wikfeldt K.T., Weiss T.M., Caronna C., Feldkamp J., Skinner L.B., Seibert M.M., Messerschmidt M., Williams G.J., Boutet S., Pettersson L.G.M., Bogan M.J., Nilsson A.* Ultrafast X-ray probing of water structure below the homogeneous ice nucleation temperature // Nature. 2014. V. 510. P. 381–384.

## References

1. *Russo J., Romano F., Tanaka Y.* New metastable form of ice and its role in the homogeneous crystallization of water. Nature Materials. 2014, 13 (7): 733–739.
2. *Quigley D., Alfè D., Slater B.* On the stability of ice 0, ice I, and Ih. Journ. of Chemical Physics. 2014, 141: 161102.
3. *Mishima O., Stanley H.E.* The relationship between liquid, supercooled and glassy water. Nature. 1998, 396 (6709): 329–335.
4. *Sellberg J.A., Huang C., McQueen T.A., Loh N.D., Laksmono H., Schlesinger D., Sierra R.G., Nordlund D., Hampton C.Y., Starodub D., DePonte D.P., Beye M., Chen C., Martin A.V., Barty A., Wikfeldt K.T., Weiss T.M., Caronna C., Feldkamp J., Skinner L.B., Seibert M.M., Messerschmidt M., Williams G.J., Boutet S., Pettersson L.G.M., Bogan M.J., Nilsson A.* Ultrafast X-ray probing of water structure below the homogeneous ice nucleation temperature. Nature. 2014, 510: 381–384.

5. *Бордонский Г.С., Орлов А.О.* Поиски сегнетоэлектрических льдов в пористых средах в земных условиях // Криосфера Земли. 2017. Т. 21. № 6. С. 45–54.
6. *Бордонский Г.С., Орлов А.О.* Признаки возникновения льда «0» в увлажнённых нанопористых средах при электромагнитных измерениях // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2017. Т. 105. № 8. С. 483–488.
7. *Limmer D.T., Chandler D.* Phase diagram of supercooled water confined to hydrophilic nanopores // Journ. of Chemical Physics. 2012. V. 137. P. 044509.
8. *Cerveny S., Mallamace F., Swenson J., Vogel M., Xu L.* Confined water as model of supercooled water // Chemical Reviews. 2016. V. 116. № 13. P. 7608–7625.
9. *Меньшиков Л.И., Меньшиков П.Л., Федичев П.О.* Феноменологическая модель гидрофобных и гидрофильных взаимодействий // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2017. Т. 152. № 6 (12). С. 1374–1392.
10. *Korobeynikov S.M., Melekhov A.V., Soloveitchik Yu.G., Royak M.E., Agoris D.P., Pyrgioti E.* Surface conductivity at the interface between ceramics and transformer oil // Journ. of Physics. D: Applied Physics. 2005. V. 38. № 6. P. 915–921.
11. *Бордонский Г.С., Гурулев А.А., Орлов А.О., Цыренжапов С.В.* Вариации микроволновых потерь в ветках сосны при отрицательных температурах // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. 2018. Т. 15. № 5. С. 120–129.
12. *Колосовская Е.А., Лоскутов С.Р., Чудинов Б.С.* Физические основы взаимодействия древесины с водой. Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1986. 216 с.
13. *Беспалов Д.П., Девяткин А.М., Довгалюк Ю.А., Кондратюк В.И., Кулешов Ю.В., Светлова Т.П., Суворов С.С., Тимофеев В.И.* Атлас облаков / Ред. Л.К. Сурыгина. СПб.: Д´АРТ, 2011. 248 с.
14. *Ролдугин В.К., Черняков С.М., Ролдугин А.В., Оглоблина О.Ф.* Вариации полярных летних мезосферных отражений во время появления неоднородностей серебристых облаков // Геомагнетизм и аэрономия. 2018. Т. 58. № 3. С. 343–349.
15. Электронный ресурс: *Russell III J.M.* Observations of Polar Mesospheric Clouds from Space and Their Scientific Implications. 2010. https://www.agci.org/lib/10s1/observations-polar-mesospheric-clouds-space-and-their-scientific-implications#.
16. *Борен К., Хафмен Д.* Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986. 664 с.
17. *Алексеев П.В., Викторов А.С., Волков А.М., Гончаров А.К., Гордон З.И., Данекин А.И., Кочеров С.А., Некрасов В.В., Пахомов Л.А., Прохоров Ю.П., Феоктистов А.А., Хапин Ю.Б.* Микроволновый сканирующий радиометр интегрального влажностного зондирования атмосферы (МИВЗА) // Исследование Земли из космоса. 2003. № 5. С. 68–77.
18. *Farman J.C., Gardiner B.G., Shanklin J.D.* Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClOx/NOx interaction // Nature. 1985. V. 315. P. 207–210.

5. *Bordonskii G.S., Orlov A.O.* The Search for Ferroelectric Ice in Porous Media on the Earth. *Kriosfera Zemli*. Earth's Cryosphere. 2017, 21 (6): 45–54. [In Russian].
6. *Bordonskii G.S., Orlov A.O.* Signatures of the Appearance of Ice 0 in Wetted Nanoporous Media at Electromagnetic Measurements. *Pis'ma v Zhurnal eksperimental'noy i teoreticheskoy fiziki*. JETP Letters. 2017, 105 (8): 483–488. [In Russian].
7. *Limmer D.T., Chandler D.* Phase diagram of supercooled water confined to hydrophilic nanopores. Journ. of Chemical Physics. 2012, 137: 044509.
8. *Cerveny S., Mallamace F., Swenson J., Vogel M., Xu L.* Confined water as model of supercooled water. Chemical Reviews. 2016, 116 (13): 7608–7625.
9. *Men'shikov L.I., Men'shikov P.L., Fedichev P.O.* Phenomenological Model of Hydrophobic and Hydrophilic Interactions. *Zhurnal eksperimental'noy i teoreticheskoy fiziki*. JETP. 2017, 152 (6): 1374–1392. [In Russian].
10. *Korobeynikov S.M., Melekhov A.V., Soloveitchik Yu.G., Royak M.E., Agoris D.P., Pyrgioti E.* Surface conductivity at the interface between ceramics and transformer oil // Journ. of Physics. D: Applied Physics. 2005, 38 (6): 915–921.
11. *Bordonskii G.S., Gurulev A.A., Orlov A.O., Tsyrenzhapov S.V.* Variation of microwave losses in pine branches at negative temperatures. *Sovremennye problemy distantsionnogo zondirovaniya Zemli iz kosmosa*. Current problems in remote sensing of the Earth from space. 2018, 15 (5): 120–129. [In Russian].
12. *Kolosovskaya E.A., Loskutov S.R., Chudinov B.S. Fizicheskie osnovy vzaimodeistviya drevesiny s vodoy*. The physical basis of the interaction of wood with water. Novosibirsk: Nauka. Sibirskoe Otdelenie, 1986: 216 p. [In Russian].
13. *Bespalov D.P., Devyatkin A.M., Dovgalyuk Yu.A., Kondratyuk V.I., Kuleshov Yu.V., Svetlova T.P., Suvorov S.S., Timofeev V.I. Atlas oblakov*. Cloud atlas. Ed. L.K. Surygina. St. Petersburg: D´ART, 2011: 248 p. [In Russian].
14. *Roldugin V.K., Chernyakov S.M., Roldugin A.V., Ogloblina O.F.* Variations in the Polar Mesospheric Summer Echoes during the Appearance of Irregularities of Noctilucent Clouds. *Geomagnetizm i aeronomiya*. Geomagnetism and Aeronomy. 2018, 58 (3): 343–349. [In Russian].
15. https://www.agci.org/lib/10s1/observations-polar-mesospheric-clouds-space-and-their-scientific-implications#.
16. *Boren K., Khafmen D. Pogloshchenie i rasseyanie sveta malymi chastitsami*. Absorption and scattering of light by small particles. Moscow: Mir, 1986: 664 p. [In Russian].
17. *Alekseev P.V., Viktorov A.S., Volkov A.M., Goncharov A.K., Gordon Z.I., Danekin A.I., Kocherov S.A., Nekrasov V.V., Pakhomov L.A., Prokhorov Yu.P., Feoktistov A.A., Khapin Yu.B.* Microwave Scanning Radiometer for Atmospheric Integral Humidity Sounding (MIVZA). *Issledovanie Zemli iz kosmosa*. Earth exploration from space. 2003, 5: 68–77. [In Russian].
18. *Farman J.C., Gardiner B.G., Shanklin J.D.* Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClOx/NOx interaction. Nature. 1985, 315: 207–210.
19. *Dubowski Y., Vieceli J., Tobias D.J., Gomez A., Lin A., Nizkorodov S.A., McIntire T.M., Finlayson-Pitts B.J.*

19. *Dubowski Y., Vieceli J., Tobias D.J., Gomez A., Lin A., Nizkorodov S.A., McIntire T.M., Finlayson-Pitts B.J.* Interaction of Gas-Phase Ozone at 296 K with Unsaturated Self-Assembled Monolayers: A New Look at an Old System // Journ. of Physical Chemistry A. 2004. V. 108. P. 10473–10485.
20. *Гальперин С.М., Кашлева Л.В., Михайловский Ю.П., Степаненко В.Д.* Электризация конвективных облаков в естественном цикле развития и при воздействиях (самолётные исследования). // Вопросы атмосферного электричества. Л.: Гидрометеоиздат, 1990. 280 с.
21. *Waitukaitis S.R., Lee V., Pierson J.M., Forman S.L., Jaeger H.M.* Size-Dependent Same-Material Tribocharging in Insulating Grains // Physical Review Letters. 2014. V. 112. № 21. P. 218001.
22. *Mishima O.* Volume of supercooled water under pressure and the liquid-liquid critical point // Journ. of Chemical Physics. 2010. V. 133. P. 144503.
23. *Biddle J.W., Holten V, Anisimov M.A.* Behavior of supercooled aqueous solutions stemming from hidden liquid–liquid transition in water // Journ. of Chemical Physics. 2014. V. 141. P. 074504.
24. *Бордонский Г.С., Гурулев А.А., Крылов С.Д., Цыренжапов С.В.* Использование микроволновой спектроскопии для изучения состояния переохлаждённой воды // Конденсированные среды и межфазные границы. 2019. Т. 21. № 1. С. 16–23.
25. Вода и водные растворы при температурах ниже 0 °С / Ред. Ф. Франкс. Киев: Наукова думка, 1985. 387 с.
26. *Goesmann F., Rosenbauer H., Bredehöft J.H., Cabane M., Ehrenfreund P., Gautier T., Giri C., Krüger H., Le Roy L., MacDermott A.J., McKenna-Lawlor S., Meierhenrich U.J., Muñoz Caro G.M., Raulin F., Roll R., Steele A., Steininger H., Sternberg R., Szopa C., Thiemann W., Ulamec S.* Organic compounds on comet 67P/Churyumov-Gerasimenko revealed by COSAC mass spectrometry // Science. 2015. V. 349. № 6247. P. aab0689.
27. *Palmer M.Y., Cordiner M.A., Nixon C.A., Charnley S.B., Teanby N.A., Kisiel Z., Irwin P.G.J., Mumma M.J.* ALMA detection and astrobiological potential of vinyl cyanide on Titan // Science Advances. 2017. V. 3. № 7. P. e1700022.
28. *Яковлева С.П., Махарова С.Н.* Влияние дефектов внутренней металлической оболочки на фрагментационные разрушения композитных газотопливных баллонов в природно-климатических условиях Якутии // Тр. VIII Евразийского симпозиума по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата: Т. 1. Якутск: Цумори Пресс, 2018. С. 180–188.
29. *Шавлов А.В., Писарев А.Д., Рябцева А.А.* Коррозия плёнок металлов во льду. Динамика электропроводности плёнок // Журнал физической химии. 2007. Т. 81. № 7. С. 1180–1185.
30. *Николаев В.И., Перцев Н.А., Смирнов Б.И.* Электризация сегнетоэлектрических монокристаллов $NaNO_2$ при пластической деформации // Физика твердого тела. 1988. Т. 30. № 10. С. 2996–3001.

Interaction of Gas-Phase Ozone at 296 K with Unsaturated Self-Assembled Monolayers: A New Look at an Old System. Journ. of Physical Chemistry A. 2004, 108: 10473–10485.
20. *Gal'perin S.M., Kashleva L.V., Mikhailovskii Yu.P., Stepanenko V.D.* Electrification of convective clouds in the natural cycle of development and exposure (aircraft research). *Voprosy atmosfernogo elektrichestva*. Atmospheric electricity issues. Leningrad: Gidrometeoizdat, 1990: 280 p. [In Russian].
21. *Waitukaitis S.R., Lee V., Pierson J.M., Forman S.L., Jaeger H.M.* Size-Dependent Same-Material Tribocharging in Insulating Grains. Physical Review Letters. 2014, 112 (21): 218001.
22. *Mishima O.* Volume of supercooled water under pressure and the liquid-liquid critical point. Journ. of Chemical Physics. 2010, 133: 144503.
23. *Biddle J.W., Holten V, Anisimov M.A.* Behavior of supercooled aqueous solutions stemming from hidden liquid–liquid transition in water. Journ. of Chemical Physics. 2014, 141: 074504.
24. *Bordonskii G.S., Gurulev A.A., Krylov S.D., Tsyrenzhapov S.V.* Using microwave spectroscopy to study the state of supercooled water. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*. Condensed Matter and Interphases. 2019, 21 (1): 16–23. [In Russian].
25. *Voda i vodnye rastvory pri temperaturakh nizhe 0°C*. Water and Aqueous Solutions at Subzero Temperatures. Ed. F. Franks. Kiev: Naukova dumka, 1985: 387 p. [In Russian].
26. *Goesmann F., Rosenbauer H., Bredehöft J.H., Cabane M., Ehrenfreund P., Gautier T., Giri C., Krüger H., Le Roy L., MacDermott A.J., McKenna-Lawlor S., Meierhenrich U.J., Muñoz Caro G.M., Raulin F., Roll R., Steele A., Steininger H., Sternberg R., Szopa C., Thiemann W., Ulamec S.* Organic compounds on comet 67P/Churyumov-Gerasimenko revealed by COSAC mass spectrometry. Science. 2015, 349 (6247): aab0689.
27. *Palmer M.Y., Cordiner M.A., Nixon C.A., Charnley S.B., Teanby N.A., Kisiel Z., Irwin P.G.J., Mumma M.J.* ALMA detection and astrobiological potential of vinyl cyanide on Titan. Science Advances. 2017, 3 (7): e1700022.
28. *Yakovleva S.P., Makharova S.N.* Influence of internal metal shell defects on fragmentation destruction of composite gas-fuel cylinders in the climatic conditions of Yakutia. *Trudy VIII Evraziiskogo simpoziuma po problemam prochnosti materialov i mashin dlya regionov kholodnogo klimata: T. 1.* EURASTRENCOLD-2018. V. 1. Yakutsk: Tsumori Press, 2018: 180–188. [In Russian].
29. *Shavlov A.V., Pisarev A.D., Ryabtseva A.A.* Corrosion of metal films in ice: the dynamics of the conductivity of films. *Zhurnal fizicheskoy khimii*. Russian Journ. of Physical Chemistry A. 2007, 81 (7): 1180–1185. [In Russian].
30. *Nikolaev V.I., Pertsev N.A., Smirnov B.I.* Electrization of ferroelectric $NaNO_2$ single crystals under plastic deformation. *Fizika tverdogo tela*. Solid state physics. 1988, 30 (10): 2996–3001. [In Russian].