



Rozważania o dwóji z fizyki, czyli jak zamarza woda

Hubert Harańczyk

Instytut Fizyki UJ

„Woda zamarza w temperaturze 0°C ”. Staranniejszy uczeń doda w tym miejscu zwrot „pod ciśnieniem atmosferycznym” i taka odpowiedź, w zasadzie, wystarczy mu do uzyskania oceny bardzo dobrej. My jednak ustawmy się w pozycji ucznia, który się tego nie nauczył należycie i w konsekwencji dostał dwóję. Ów niedouczony, choć koniecznie bystry adept fizyki w samotności swego niepowodzenia mógłby sformułować kilka intrygujących pytań. Na przykład: czy cała woda zamarza i czy tak zamarza każda woda, to znaczy ta z kranu, czy też deszczówka, czy może też tylko jakaś woda szczególna, może nadzwyczaj wyczyszczona?

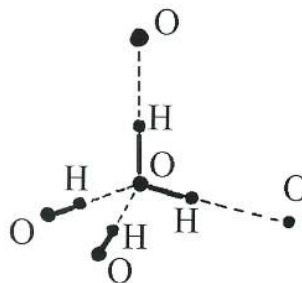
Jak mawiał Albert Einstein, wykonajmy tu *Gedankenexperiment* (eksperyment myślowy). Znaczy to: zdefiniujemy założenia i starannie rozważmy, jak będzie przebiegać zjawisko fizyczne. Wyobraźmy sobie oto, że w czasie zimowego wyjazdu w góry nabraliśmy w mroźny dzień wiadro wody ze studni i, rzecz jasna, będąc adeptem nieco roztargnionym, pozostawiliśmy owo wiadro wody na mrozie.

Gdy temperatura wody obniży się wystarczająco, czyli do 0°C , w objętości wody (zwykle bliżej powierzchni, bo tam szybciej zbliża się do temperatury otoczenia) rozpocznie się proces zamarzania inicjowany na tzw. heterogenicznych jądrach krystalizacji (*heterogeneous ice nuclei*). Jądra krystalizacji mogą zarówno unosić się w objętości wiadra, jak i mogą być zlokalizowane na powierzchni blachy wiadra, mogą też być na przykład defektami powierzchni tejże blachy. Raz rozpoczęty proces krystalizacji postępuje ciągle, rozwijając regularną strukturę krystaliczną zwykłego lodu (lodu heksagonalnego, oznaczanego symbolem Ih). Kryształit nie może nieskrępowanie rosnać w nieskończoność, gdyż wreszcie napotka na sąsiednie, podobnie rosące kryształity. Warstwa wody pomiędzy sąsiadującymi kryształitami staje się coraz cieńsza, wkrótce osiągając grubość porównywalną z rozmiarami pojedynczej molekuly wody. (Rozmiary molekuly wody w angstromach wynoszą około $3,36 \times 3,57 \times 1,40$, a kształtem molekula przypomina serduszko).

Układ wiązań wodorowych spajających drobinę wody z jej sąsiadkami, zarówno w cieczy jak i w ciele stałym, tworzy regularny czworościan. Atom tlenu cząsteczki wody umieszczony w środku czworościanu jest dawcą dwóch wodorów do dwóch wiązań wodorowych z sąsiadkami o tlenach znajdujących się w dwóch wierzchołkach czworościanu i biorcą dwóch wodorów do dwóch wiązań wodorowych utworzonych z sąsiadkami o tlenach umieszczonych w pozostałych dwóch wierzchołkach owego czworościanu (patrz rysunek). Forma ta, powielona perio-

dycznie, tworzy strukturę lodu Ih, nieznacznie odkształcona tworzy lód Ic, większe jej zniekształcenia występują w lodach II, III, V, IX i prawdopodobnie w IV, tworzących się przy podwyższonym ciśnieniu zewnętrznym, dwie zaś identyczne sieci, niepołączone ze sobą, choć przenikające się na wskroś, tworzą lody (VI do VIII) występujące przy najwyższych ciśnieniach.

Wróćmy do molekuly wody znajdującej się pomiędzy dwoma krystalitami już uformowanego



lodu. Nie ma powodu, aby kierunki i położenia wiązań wymagane przez pierwszy krystalit były zgodne z analogicznymi kierunkami i położeniami żądanymi przez krystalit drugi, skoro oba owe krystality rozwinęły się niezależnie z dwóch przypadkowo umieszczonych heterogennych jąder krystalizacji. Molekuła wody nie może jednocześnie wypełnić wymagań przestrzennych dla związania się do pierwszego i do drugiego krystalitu. Wymagałoby to silnego jej zniekształcenia, tak jak ma to miejsce w lodach tworzących się pod wysokim ciśnieniem, a w wiaderku, na studni przy baczówce, żadna z takich wysokociśnieniowych form lodu nie może zostać utworzona.

To zaburzenie struktury powoduje, że w przestrzeni pomiędzy krystalitami pozostaje warstwa wody niezamarzniętej. Efekt ten powinien być znaczący i widoczny w badaniach molekularnych. Mocnych argumentów za istnieniem ruchliwej frakcji wody w lodzie poniżej 0°C i przy ciśnieniu atmosferycznym dostarczyły obserwacje wąskiej linii MRJ dla protonów w lodzie.

Zjawisko magnetycznego rezonansu jądrowego (MRJ) nie jest przedmiotem tego artykułu, wystarczy więc w tym miejscu tylko krótko przypomnieć, na czym ono polega. W dużym skrócie sprowadza się ono do pochłaniania fali radiowej przez jądra atomowe próbki umieszczone w polu magnetycznym. Pochłanianie jest maksymalne dla pewnej częstości, zwanej częstością rezonansową. Częstość ta jest proporcjonalna do wartości pola magnetycznego i charakterystyczna dla danego nuklidu. W relacjonowanym eksperymencie obserwowano MRJ na jądrach wodoru, czyli na protonach.

Poszerzenie linii MRJ bierze się z tego, że wybrany proton podlega oddziaływaniom pól pochodzących od sąsiadów, które dodają się do pola magnetycznego przyłożonego przez eksperymentatora. Zakres wartości pola magnetycznego, przy którym spełniony jest warunek rezonansu jest na skutek tego większy i linia MRJ jest szersza. Tak dzieje się jednak w przypadku protonów poruszających się niemrawo – jak w lodzie; jeśli zaś rejestruje się rezonans od protonów ruszających się żwawo – jak w ciekłej wodzie – to na skutek ruchu protonu (a i całej molekuly wody z nim razem) pola doznawane uśrednią się w czasie eksperymentu MRJ i linia rezonansowa poszerzona nie zostanie. Stwierdzenie więc wąskiej linii MRJ

w lodzie oznacza tam istnienie frakcji ruchliwej protonów (wody). Całkowity zapisany sygnał jest sumą szerokiej linii od protonów lodu i wąskiej linii od protonów bardziej mobilnych molekuł wody, zatem MRJ pozwoli wyznaczyć relacje ilościowe między obiema frakcjami protonów wody. Mianowicie stosunek pola pod linią wąską do całkowitego pola pod sygnałem rezonansowym wyznacza udział protonów frakcji ruchliwej.

Wąski sygnał MRJ mógłby pochodzić zarówno od obecności w lodzie niezwiązanych wodorowo molekuł wody, jak i od niezwiązanych zanieczyszczeń lub od niby-cieczowej warstwy powierzchniowej na granicy fazy. Aby wyjaśnić naturę tego sygnału, Kivildze i współpracownicy przetestowali różne rodzaje drobno dzielonego lodu: (a) szron osadzony na dewarze wypełnionym ciekłym azotem, (b) lód powstały przez napowietrzanie zamarzającej wody pęcherzykami powietrza (powierzchnia międzyfazy wyniosła $S \approx 1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), (c) zamarzniętą wodę zawierającą drobinki teflonu (o średnicy $\varphi \approx 35 \text{ nm}$, $S \approx 30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), (d) polikrystaliczny lód otrzymany z zamrażania wody destylowanej (w zwyczajnym, polikrystalicznym lodzie średni rozmiar kryształitów jest rzędu $10 \mu\text{m}$, podczas gdy $S \leq 0,1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Pole pod linią wąskiego sygnału MRJ było proporcjonalne do powierzchni międzyfazy lód-gaz czy lód-teflon, oraz zmniejszało się wraz z obniżaną temperaturą, co wskazało, że wąski sygnał pochodził od niezamarzniętej wody.

Badania kalorymetryczne przeprowadzone przez Bronsteyna i Steponkusa na polikrystalicznym odgazowanym lodzie I_h pokazały obecność wody niezamarzniętej w wielkości około 1,5% w temperaturze -5°C , stopniowo zmniejszającej się do zera dla temperatur spadających do -45°C .

Warto przypomnieć, że stwierdzenie, iż woda całkowicie zamarza w 0°C przy ciśnieniu atmosferycznym, zostało po raz pierwszy zakwestionowane przez Faradaya, który podejrzewał istnienie ruchliwej fazy wody na powierzchniach kryształu lodu. Jednakże pierwsze oszacowania grubości tej warstwy na dziesiątki nanometrów były mocno zawyżone.

Skoro obecność heterogennych jąder nukleacji lodu wymusza powstanie frakcji wody niezamarzniętej poniżej 0°C , to może staranne oczyszczenie z nich wody spowoduje, że woda, zamarzając lepiej, wypełni wymagania podręcznika? Otóż nic bardziej mylnego. Taka starannie wyczyszczona woda w zerze Celsjusza w ogóle nie zamarza. Znów posiadacz dwóji z fizyki nabiera nieco satysfakcji. Starannie wyczyszczona woda w temperaturze poniżej zera Celsjusza przejdzie do stanu metastabilnego, do stanu cieczy przechłodzonej. W miarę jednak wzrostu odchylenia od równowagi, tendencja do powrotu do stanu stabilnego wzrasta. Nie wiadomo wiele o naturze heterogennych jąder krystalizacji, dlatego pełne usunięcie ich z wody sprawia zasadnicze trudności. Na przykład procedura czyszczenia wody z heterogennych jąder nukleacji, umożliwiającą przechłodzenie do np. -10°C ,

nie wystarczy do usunięcia jąder wywołujących krystalizację w temperaturze -14°C , ta z kolei, która usuwa je w -14°C , okazuje się nieskuteczna dla -17°C itd.

Najniższą temperaturę przechłodzenia w próbówce szklanej wynoszącą $-(30\pm 1)^{\circ}\text{C}$ zaobserwował dwukrotnie Wylie w 1953 r. Jednak w ciągu 24 godzin temperatura zamrażania tej próbki podniosła się do $-21,4^{\circ}\text{C}$, a po następnych 24 godzinach do $-13,4^{\circ}\text{C}$. Ponieważ proces krystalizacji stale rozpoczynał się w tym samym miejscu, Wylie uznał, że jeśli usunął już heterogenne jądra krystalizacji zawieszane w objętości wody, proces krystalizacji inicjowany został przez drobny kryształ tridymitu lub kryształit silikatu znajdujący się na ścianie próbówki.

Wraz ze spadkiem objętości próbki obniża się temperatura zamrażania, gdyż prawdopodobieństwo znalezienia się w niej heterogennej jądra nukleacji wywołującego zamrażanie w danej temperaturze jest proporcjonalne do objętości próbki. Dlatego aby umożliwić głębokie przechłodzenie wody, należy zmniejszyć rozmiary kropli, co można realizować na kilka różnych sposobów, redukując „wymiarowość” próbki. W próbkach cienkowarstwowych (o dwóch wymiarach makroskopowych) można osiągnąć przechłodzenie do -31°C (warstwy o grubości $1-2\ \mu\text{m}$ rozcieńczonych roztworów KI umieszczone między gładko wypolerowanymi, optycznie gładkimi płytkami SiO_2).

Używa się również kapilar (jeden wymiar makroskopowy) oraz kropelek (zero wymiarów makroskopowych), które pozwalają na uzyskanie maksymalnego stopnia przechłodzenia. Wykonuje się je jako zbiór kropelek w emulsji wodnej. W takich emulsjach rozmiary kropelek wahają się od 100 do $0,5\ \mu\text{m}$, przy objętościowym udziale wody sięgającym 50% , a woda odwracalnie przechładza się do -38°C .

Dla nadzwyczaj małych i perfekcyjnie oczyszczonych próbek nukleacja lodu zależy od wewnętrznych fluktuacji struktury wody przechłodzonej, których częstość wystąpienia znacznie wzrasta w pobliżu temperatury „nukleacji homogennej”, T_H . Fluktuacja taka lokalnie odtwarza fragment struktury lodu I_h i od niej łatwo może rozpocząć się proces narastania kryształitu lodu. Wydaje się, że wartość temperatury nukleacji homogennej dla wody wynosi $T_H = -45^{\circ}\text{C}$. Jednakże najniższe uzyskane temperatury przechłodzenia to $-(39\pm 1)^{\circ}\text{C}$ dla wody w objętości $10^{-9}\ \text{cm}^3$ (odpowiadające sześciannowi o boku $10\ \mu\text{m}$), niezależnie od rodzaju powierzchni kontaktowej (ściana szklanej kapilary, olej lub inna emulsja molekularna, warstwa ochronna gazowego azotu), natomiast wraz z dalszym obniżeniem średnicy kropli o rząd wielkości temperatura krystalizacji lodu spada do $-41,2^{\circ}\text{C}$.

Oba omówione wyżej zjawiska (heterogenna nukleacja i przechłodzenie) mają dramatyczne znaczenie dla organizmów żywych, doświadczających w swym życiu temperatur poniżej 0°C , a nieposiadających mechanizmów regulacji temperatury ciała. Życiu organizmu zmiennoocielnego zagraża wewnątrzkomórkowe tworzenie kryształitów lodu, które rosnąc, zniszczą struktury błonowe organelli ko-

mórkowych czy retikulum endoplazmatycznego lub wręcz spowodują rozerwanie błony komórkowej.

Pora tutaj ujawnić powód, dla którego ów bystry uczeń nie przygotował zadanej lekcji o zamarzaniu wody. Być może przechadzał się zimą wybrzeżem w rejonie Karwi, gdzie do morza wpadają blisko siebie dwa ciekłe odwadniające Karwieńskie Błota? Prąd wynosi tam do morza słodkowodne owady, które następnie fale wyrzucają na brzeg, a marznąca zimą woda skrywa je we warstwie lodu. Może uczeń wyciął szczyrykiem taką płytkę lodu i złodziejsko piasku, zawierającą zamrożonego niewielkiego chrząszcza pływaka, toniaka żeberkowanego (*Acilius sulcatus*), który przyniesiony do domu, zaraz po rozmrożeniu zaczął uganiać się po szklance wody? Może znalazł jego jeszcze mniejszego krewniaka, grążaka czteropłamka (*Ilybius quadriguttatus*), który po rozmrożeniu śmigał przez toń wody jak mały psiaczek? Może zauważył, że jednocześnie znaleziony, tylko przechłodzony, bo nawet niepokryty lodem, urodziwy wodny pluskwiak, wioślak punktowany (*Corixa punctata*), przemarznięcia nie przeżywa? Nasunęło się wtedy owemu uczniowi kolejne intrygujące pytanie: dlaczego niektóre zmiennocieplne organizmy tak świetnie radzą sobie z przemarznięciem, a inne – tak przecież do nich podobne – od przemarznięcia giną?

By przetrwać mróz, organizmy żywe podejmują strategię polegającą na zwiększeniu udziału wody niezamarzniętej, intensywnie wydzielając związki chemiczne noszące nazwę krioprotektantów. Twórca babiego lata, pająk płądrak czarny (*Erigone atra*), frunąc na długiej nitce swej przędzy, wznosi się do stratosfery i tam zamarza w bryłce lodu, by po powrocie na ziemię rozpocząć wędrówkę po włosach jakiejś damy, do której zacumowała jego nić. Choć z zewnątrz w całości pokrywa go lód, wewnątrz płądrak chroni się przed zamrażaniem, wydzielając krioprotektant.

Krioprotektanty bardzo dobrze mieszają się z wodą, tak dobrze, że uniemożliwiają wodzie formowanie krystalitów lodu, gdyż zarówno kierunki jak i położenia wiązań wodorowych utworzonych przez molekułę wody i krioprotektanta nie zgadzają się z wymaganymi dla utworzenia kryształu. Można nie całkiem ściśle powiedzieć, że obszar międzyfazy w obecności krioprotektanta drastycznie wzrasta, więc i wzrasta udział wody niezamarzniętej.

U antarktycznych stawonogów (owadów i skoczogonków) oraz u porostów rolę krioprotektantów grają wieloalkohole oraz cukry proste. Na przykład w warunkach polowych u porostów *Evernia esorediosa*, *Ramalina subbreviscula* i *Ramalina sublitoralis* stwierdzono (Hamada i współpracownicy) obecność wieloalkoholi: rybitolu, mannitolu i arabitolu (do 3,4% w/w¹ arabitolu w *R. subbreviscula*). Badania MRJ dla węgla ¹³C pokazały w wybranych porostach antarktycznych znaczną zawartość wieloalkoholi (do 65 mg g⁻¹ – miligram substancji na gram

¹ w/w – weight/in weight = ciężar wagowo, na wagę

suchej masy – dla *Usnea antarctica*), z dominującym udziałem arabitolu, manni-
tolu i rybitolu.

Owady jako krioprotektanta używają glicerolu i sorbitolu, np. gąsienica ćmy *Retinia (Petrova) resinella* sezonowo zwiększa zawartość glicerolu do ok. 28% świeżej masy (z punktem przechłodzenia do -47°C). Zimujący chrząszcz drukarz *Ips acuminatus* potrafi w swym ciele podnieść stężenie glikolu etylenowego do poziomu 2,7 M, więc słusznie można go zwać „żuczkiem na borygo”. Unikające zamarzania owady wytwarzają też powstrzymujące zamarzanie białko (AFP = *antifreeze protein*), które wyizolowano u ponad trzydziestu gatunków owadów, pajaków, stonóg i roztoczy.

Inną strategią uniemożliwiająca powstanie lodu wewnątrzkomórkowego jest tak drastyczne odwodnienie organizmu, by w lokalnych przestrzeniach komórkowych wody nie wystarczyło, aby utworzenie kryształitu lodu było uprzywilejowane energetycznie. Tę strategię podejmują porosty antarktyczne *Usnea aurantiaco-atra*, *Himantormia lugubris* czy występująca w Polsce *Cladonia mitis*. Pośród zwierząt fenomenalną odpornością na wysuszenie wyróżnia się larwa tropikalnej ochotki *Polypedilum vanderplanckii*, która w swym naturalnym środowisku rzecz jasna chłodu nie zaznaje, jednak kompletnie wysuszona potrafi wytrzymać temperaturę ciekłego helu (!).

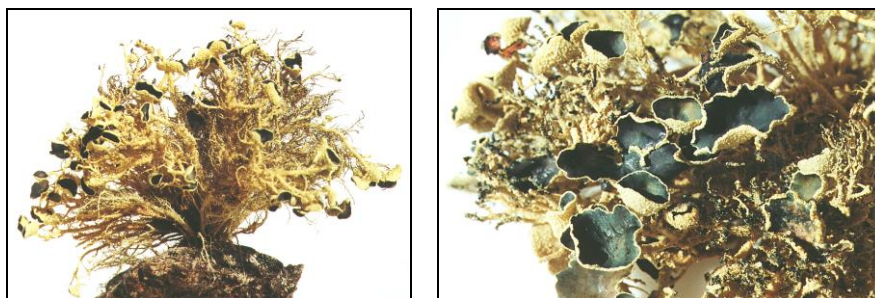
Kompletnie odmienną strategią radzenia sobie z mrozem jest stymulowanie powstania kryształitów lodu we własnym ciele. Jeżeli dokona się tego sprawnie i pod kontrolą organizmu w przestrzeniach pozakomórkowych, to nie tylko że śmiercią nie grozi, ale i przyniesie stworzeniu szereg korzyści. W ubogich środowiskach gdzie trudno o opady, woda z topniejącego kryształka lodu wewnątrz plechy porostu daje przewagę umiającemu tak magazynować wodę organizmowi, który w poprawiających się warunkach pogodowych może już rozpocząć swoją aktywną działalność życiową, w przeciwieństwie do konkurentów oczekujących dopiero na deszcz.

Niektóre porosty, takie jak *Cladonia mitis*, wykorzystują naprzemiennie obie te strategie. Kiedy poziom uwodnienia plechy jest zbyt wysoki, stymulują powstanie lodu w przestrzeniach międzykomórkowych, dla niższych zaś uwodnień zwiększają udział wody niezamarzniętej.

Aby stymulować wzrost kryształitów lodu w swoim ciele owady same wytwarzają heterogenne jądra krystalizacji bądź przyjmują je z pożywieniem. Antarktyczny chrząszcz *Hydromedion sparsutum* stymuluje w swoich jelitach krystalizację lodu już w $-(3.0 \pm 1)^{\circ}\text{C}$, co jest jedną z najwyższych temperatur krystalizacji zarejestrowanych dla ziemnych stawonogów. Tutaj heterogenne jądra krystalizacji stanowi częściowo strawiony materiał roślinny, bakterie i grzyby, wśród których porost *Usnea fasciata* wykazuje wzrost kryształitów lodu w -5°C . *Usnea fasciata* sama stosuje mechanizm stymulowanego wzrostu kryształitów lodu w swej plesze, a jej spożyte fragmenty służą chrząszczowi do tego samego celu.

Istnieją białka o znacznym udziale aminokwasów hydrofilowych, których kształt może stymulować w ich otoczeniu wzrost krystalitu lodu, np. z królowych szerszenia *Vespula maculata* wyizolowano takie białko o masie 74 kD (kilodalton²).

Warto na zakończenie przypomnieć, że Réamur w 1734 r. jako pierwszy zauważył i opublikował, że niektóre larwy owadów przeżywają zamrożenie w bryłce lodu, a także zastanović się, czy informując o swym odkryciu, uczeń, wyprężony do odpowiedzi na lekcji, zasługiwał na piątkę, czy też na dwóję z fizyki...?



Porost antarktyczny *Usnea aurantiaco-atra* o plesze krzaczkowatej, z kolekcji zebranej przez prof. dr hab. Marię Olech z Instytutu Botaniki Uniwersytetu Jagiellońskiego w morskiej Antarktyce, rejon Polskiej Stacji Antarktycznej im. Henryka Arctowskiego na Wyspie Króla Jerzego, Półwysep Antarktyczny. Fot. H. Harańczyk

² Kilodalton – jednostka masy używana w biochemii, równoważna 1000 jednostkom masy atomowej, czyli 1.657×10^{-21} grama.