

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ КРИОЛОГИИ ЗЕМЛИ

УДК 551.345

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ИЗОТОПНОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ВОДЫ
В ПРОЦЕССЕ СЕГРЕГАЦИОННОГО ЛЬДООБРАЗОВАНИЯ**

В.Н. Конищев, В.Н. Голубев, В.В. Рогов, С.А. Сократов, И.В. Токарев*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, географический ф-т,
119991, Москва, Ленинские горы, 1, Россия; rogovvic@mail.ru*

** Санкт-Петербургский государственный университет, Ресурсный центр "Геомодель",
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 9, Россия; tokarevigor@gmail.com*

Проведены лабораторные исследования изотопного состава воды и льдов в составе дисперсных грунтов. Установлено, что при взаимодействии воды с грунтами, ее миграции и льдообразовании при промерзании происходит фракционирование изотопов, зависящее от состава грунта и условий промерзания.

Стабильные изотопы воды, изотопное фракционирование, поровая вода, миграция влаги, сегрегационный лед

**EXPERIMENTAL STUDY OF THE ISOTOPIC FRACTIONATION
OF WATERING IN THE PROCESS OF ICE SEGREGATION**

V.N. Konishchev, V.N. Golubev, V.V. Rogov, S.A. Sokratov, I.V. Tokarev*

*Lomonosov Moscow State University, Department of Geography,
119991, Moscow, Leninskie Gory, 1, Russia; rogovvic@mail.ru*

** Saint Petersburg State University, Resource Centre "Geomodel",
199034, St. Petersburg, Universitetskaya nab., 9, Russia; tokarevigor@gmail.com*

Laboratory researches of isotope structure of water and ice in the dispersed ground have been carried out. It has been established that the isotopic fractionation occurs during water interaction with ground and water migration and ice formation on freezing. The isotopic fractionation depends on ground composition and freezing conditions.

Stable water isotopes, isotopic fractionation, porous water, water migration, segregation ice

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Значительный интерес к изотопному составу подземных льдов связан прежде всего с успешным использованием изотопных данных ледниковых кернов в палеоклиматических реконструкциях. При некоторых аналогиях в формировании ледниковых тел из твердых осадков, изотопный состав которых зависит от климатических условий соответствующего периода, а также в формировании подземных льдов при участии атмосферных осадков, процессы образования льда в грунтах и условия его сохранения имеют более сложную структуру [Lacelle, 2011]. Тем не менее большие успехи достигнуты в изучении полигонально-жильных льдов – проблемы и достижения в этой области подробно изложены в монографии Ю.К. Василь-

чука [2006]. Следует отметить, что хорошие результаты были получены благодаря достаточно точно установленному механизму образования полигонально-жильных льдов главным образом из талой снеговой водой. Опубликованы также изотопные данные для других типов подземных льдов [Архангелов и др., 1986; Васильчук, 1992; Коняхин, 1996; Стрелецкая и др., 2012; Деревягин и др., 2013; Dereviagin et al., 2003], механизмы формирования которых или не ясны (пластовые льды), или известны, но не известен изотопный состав формирующей их воды (сегрегационные льды). Вместе с тем при интерпретации данных их изотопного состава обычно применяются те же принципы, что и для полигонально-жильного льда.

Начиная с работы Е.Г. Карпова [1986], практически все исследователи отмечали более тяжелый изотопный состав сегрегационных льдов по сравнению с другими типами грунтового льда. Это утяжеление интерпретируется по-разному, но всегда в контексте с атмосферными преобразованиями изотопного состава воды. Например, в работе Ф. Майкла [Michel, 2011] утяжеление изотопного состава сегрегационного льда на глубине связывается с потеплением термического оптимума, время существования которого совпадает с возрастом озерных осадков, где исследовался сегрегационный лед. Другие авторы связывают такое утяжеление с процессом испарения снежного покрова до поступления талой воды в грунт [Konishchev et al., 2003] и после него [Hagedorn et al., 2010] либо с испарением сегрегационного льда после его образования [Михалев и др., 2012], что может сказываться на изотопном составе льдов деятельного слоя, но не влияет на изотопный состав льдов, залегающих глубже.

Вместе с тем в мерзлотоведении общепринято положение о механизме формирования текстур образующих льдов (льда-цемента и сегрегационного льда), который включает миграцию влаги к фронту промерзания и последующего льдовыделения [Ершов, 2002]. Этот аспект пока не рассматривался в контексте формирования изотопного состава текстуробразующих льдов, хотя давно заслуживает внимания. В свою очередь процесс миграции влаги при промерзании неотделим от наличия связанной воды в грунтах, но эта категория воды до сих пор не учитывалась в данной проблеме, поскольку слабо изучен изотопный состав связанной воды.

СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

Исходя из теоретических представлений, изотопный состав связанной воды определяется процессами взаимодействия грунтовой воды и органоминерального скелета, массопереноса и фазовыми переходами. Как известно, свойства связанной воды, находящейся под воздействием ионов, атомов и молекул, формирующих поверхность скелета грунта, отличаются от свойств объемной воды, что допускает возможность иного содержания в ней молекул, включающих тяжелые изотопы водорода и кислорода. Это положение подтверждается в определенной мере эмпирическими данными, приведенными в работе Ю.А. Федорова [1999]. Он показал, что в системе “прочносвязанная и конституционная вода глинистых минералов – вода бассейна седиментации” происходит значительное фракционирование изотопов водорода и кислорода. Оказалось, что прочносвязанная вода глинистых минералов, по крайней мере локализованная в монослое, изотопно легче по водороду и тяжелее по кислороду по сравнению с водами, на-

ходящимися в изотопном равновесии с глинистыми минералами. При этом разница по δD может доходить до -160‰ (для серицита) и $+28\text{‰}$ по $\delta^{18}O$ (для гиббсита) по сравнению со стандартом SMOW. Главной причиной фракционирования изотопов водорода и кислорода при формировании кристаллизационной и прочносвязанной воды глинистых минералов и их вариаций, по мнению Ю.А. Федорова, являются энергия связи молекул воды и ионов H_3O^+ , H^+ , OH^- с твердой фазой. Однако, согласно В.Г. Чевереву [2004], кристаллизационная и прочносвязанная вода не участвует в процессах миграции и льдообразования при промерзании, и поэтому в этих процессах следует обратить внимание на иные, менее связанные с поверхностью грунта категории воды.

Теоретически состояние этой части грунтовой влаги с поверхностью частиц грунта определяется силами ван-дер-ваальсового взаимодействия диполей воды с атомами и молекулами на поверхности этих частиц, а также с возникновением водородных или ионных связей между некомпенсированными зарядами на их поверхности и ионами H^+ , OH^- , H_3O^+ , D^+ , OD^- , H_2DO^+ , образующимися при диссоциации воды, что дает основание предполагать в ней как повышенное, так и пониженное содержание тяжелых изотопов. Энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия тяжелоизотопных молекул воды с атомами и молекулами на поверхности минеральных частиц на 10 % больше, чем в случае легкоизотопных молекул. Поскольку взаимодействие диполей воды между собой по крайней мере на порядок превышает их взаимодействие с атомами и молекулами на поверхности минеральных частиц, преимущественное концентрирование тяжелоизотопных молекул должно происходить в объеме свободной или слабосвязанной воды.

Вследствие относительно небольшого объема связанной воды этот эффект сложно принять за существенный фактор перераспределения тяжело- и легкоизотопных молекул, рассматривая грунтовую воду в целом. Избирательность взаимодействия некомпенсированных зарядов на поверхности грунтовых частиц с образующимися при диссоциации воды ионами H^+ , OH^- , H_3O^+ , D^+ , OD^- , H_2DO^+ и обусловленные этим изменения изотопного состава связанной и объемной воды в общих чертах можно охарактеризовать различием в степени диссоциации тяжело- и легкоизотопных молекул и подвижности образовавшихся ионов и комплексов. Ионное произведение тяжелой воды почти на порядок меньше, чем обычной, а подвижность ее ионов и комплексов также в несколько раз ниже, поэтому взаимодействие ионов и комплексов легкой воды с некомпенсированными зарядами должно происходить много чаще и, следовательно, более высоким должно быть их содержание в связанной воде. Однако и

это перераспределение тяжело- и легкоизотопных молекул воды, развивающееся при взаимодействии воды с грунтом, происходит весьма ограниченно по той же причине небольшого объема связанной воды. Приведенные рассуждения не дают однозначной картины формирования изотопного состава разных типов грунтовой влаги, что и определило решение прояснить ситуацию экспериментальным путем.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В экспериментах по определению изменений изотопного состава грунтовой воды разных типов использовались: бентонит Хакасского месторождения, каолин Просяновского месторождения, глина Игаркского подземелья, покровный суглинок района г. Воркуты и пылеватый (едомный) суглинок, взятый из разреза Дуванный Яр на р. Колыме. Характеристики этих хорошо известных грунтов можно найти в литературе.

Большая часть аналитических определений изотопного состава воды и льда выполнялись в лаборатории геохимии стабильных изотопов географического факультета Московского университета на масс-спектрометре DELTA V со стандартной опцией газ-бенч. Определения проводились Н.А. Буданцевой и Ю.Н. Чижовой под руководством Ю.К. Васильчука. Другая часть образцов анализировалась И.В. Токаревым в ресурсном центре "Геомодель" Санкт-Петербургского уни-

верситета на лазерном анализаторе изотопного состава воды Picarro L2120.

ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Поскольку данные по изотопному составу остаточной грунтовой влаги в использованных воздушно-сухих образцах естественных грунтов на момент начала исследований отсутствовали, авторами был принят метод последовательного усложнения экспериментальной процедуры. Схемы экспериментов приведены на рис. 1.

Изотопный состав свободной воды

Целью *первой серии экспериментов* было определение возможного изменения изотопного состава воды в объеме при смачивании грунтов. Одинаковые количества воздушно-сухих образцов бентонита, каолина и суглинка после обильного (в соотношении 3:1) смачивания дистиллированной водой с известным изотопным составом подвергали непрерывному перемешиванию в течение трех суток. Затем эта вода исследовалась на содержание изотопов кислорода и дейтерия. Результаты анализа изотопного состава объемной воды, приведенные в табл. 1, демонстрируют относительно небольшие изменения изотопного состава воды по сравнению с исходными величинами. Значения $\delta^{18}\text{O}$ в свободной воде во всех образцах возрастали на 0,3–0,4 ‰, значения δD – до 3 ‰. Накопление

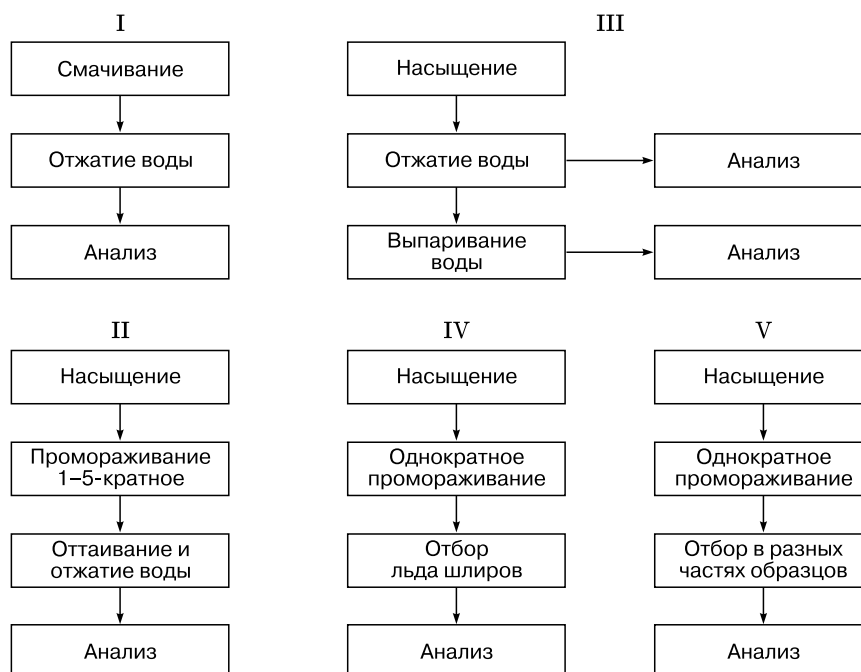


Рис. 1. Схемы экспериментов:

I – первая, II – вторая, III – третья, IV – четвертая, V – пятая и шестая серии экспериментов.

Таблица 1. Вариации $\delta^{18}\text{O}$ и δD в воде после смачивания вмещающего грунта

Образец	$\delta^{18}\text{O}$, ‰	δD , ‰	d
Исходная вода	-14,6	-95,5	21,3
Вода после смачивания:			
каолина	-14,2	-95,5	18,1
бентонита	-14,3	-95,1	19,3
суглинка	-14,2	-93,5	20,1

тяжелых молекул в свободной воде происходило с понижением дейтериевого эксцесса d.

Влияние промерзания грунта на изотопный состав свободной воды

По существующим представлениям, вода, которая идет на смачивание грунтов, слабо участвует в криогенной миграции. Возникает вопрос, в какой мере подтвержденное в первой серии экспериментов фракционирование изотопов водорода и кислорода оказывает влияние на изотопный состав рыхлосвязанной и капиллярной воды, участвующих в криогенной миграции при промерзании влажных дисперсных отложений [Ершов, 2002].

Для решения этого вопроса была поставлена вторая серия экспериментов с такими же образцами грунтов, как в первой. В первом эксперименте образцы были насыщены дистиллированной водой при комнатной температуре и выдержаны в течение суток. Во втором увлажненные таким же способом образцы подвергали однократному промораживанию–оттаиванию, в третьем – пятикратному промораживанию–оттаиванию (цикл от -20 до $+20$ °C). После этого из каждого образца на рычажном прессе была отжата вода и проанализирована на изотопный состав кислорода и водорода.

Таблица 2. Вариации $\delta^{18}\text{O}$ и δD в отжатой влаге для различных грунтов

Грунт	$W_{\text{нач}}$, %	$W_{\text{отж}}$, %	$\delta^{18}\text{O}$, ‰	δD , ‰
<i>Увлажненный образец</i>				
Каолин	77,2	50,2	-11,2	-79,1
Бентонит	92,0	54,8	-10,8	-77,4
Суглинок	32,4	24,2	-11,2	-79,7
<i>Увлажненный и промороженный образец</i>				
Каолин	62,8	47,7	-11,5	-73,1
Бентонит	97,9	55,4	-8,8	-73,1
Суглинок	33,9	25,8	-10,5	-73,8
<i>Увлажненный и пятикратно промороженный образец</i>				
Каолин	81,2	54,2	-10,2	-71,8
Бентонит	94,5	59,6	-9,2	-72,3
Суглинок	33,8	23,7	-10,6	-75,5

Примечание. Содержание изотопов в исходной воде: $\delta^{18}\text{O}$ -12,6 ‰; δD -89,0 ‰. $W_{\text{нач}}$ – начальная влажность образцов, ‰; $W_{\text{отж}}$ – влажность образцов после отжатия, ‰.

Изотопный состав исходной воды также был известен. Результаты экспериментов вновь подтвердили, что при взаимодействии воды с дисперсным грунтом происходит фракционирование изотопов кислорода и водорода (табл. 2). При этом эксперименты показали наличие связи между свойствами глинистого минерала и степенью фракционирования. Для всех использованных грунтов отжатая вода имела более тяжелый состав как по кислороду, так и по водороду. По-видимому, отжатая вода главным образом состоит из поровой (иммобилизованной) воды, т. е. воды, которая в минимальной степени испытывает влияние поверхностных сил минерального скелета. Вполне правомерно предположить, что вода, оставшаяся после отжатия, является смесью разных категорий воды, но с гораздо большим количеством воды, связанной с грунтом. Согласно полученным экспериментальным данным, эта вода (назовем ее “связанной”) преимущественно состоит из более легкой по изотопному составу фракции. При этом степень фракционирования у разных грунтов имеет некоторые отличия: у бентонита несколько больше, чем у каолина и суглинка, возможно в силу его большей адсорбционной способности. Такая общая картина усиливается, хотя и неоднозначно, в процессе однократного и особенно пятикратного промораживания влагосодержащего грунта.

Таким образом, результаты экспериментов с режимом промораживания образцов говорят о том, что фракционирование изотопов кислорода и водорода воды может усиливаться в зависимости от свойств грунта и условий промерзания, причем в разной степени для различных изотопов воды. При этом связанная вода (капиллярная и осмотическая) в грунтах всегда остается более легкой по своему изотопному составу по сравнению с исходной.

Изотопный состав связанной воды

Для дальнейшей проверки сделанных предположений была поставлена третья серия экспериментов. С целью определения изотопного состава воды, оставшейся после механического отжатия влаги из образца, отжатые образцы выпаривали. Для этого их помещали в герметично замкнутую систему, в которой один сосуд с заключенным в него образцом помещали в сушильный шкаф, а другой, соединенный с первым сосудом через спиральную трубку-холодильник, использовали для сбора конденсирующихся паров воды. Анализ проводили для двух образцов, различавшихся прежде всего заданной влажностью. Как показывают результаты анализа, вода, оставшаяся в грунте после отжатия и, следовательно, в большей степени связанная с грунтом, всегда легче отжатой, а для некоторых грунтов даже легче исходной воды (табл. 3).

Таблица 3. Вариации $\delta^{18}\text{O}$ и δD в воде разных категорий для различных грунтов

№ п/п	Образец	Способ извлечения воды	W, %	$\delta^{18}\text{O}$, ‰	δD , ‰	d
1	Исходная вода			-12,43/-12,3	-82,7/-89	16,7/9,4
2	Суглинок едомный	Отжата	30/25	-11,99/-	-90,3/-	5,62/-
3	Суглинок едомный	Выпаренная		-12,41/-	-91,6/-	7,68/-
4	Суглинок покровный	Отжата	30/24	-11,61/-12,1	-90,1/-89	2,78/7,8
5	Суглинок покровный	Выпаренная		-16,99/-13,0	-119,5/-94	16,42/10,0
6	Каолин	Отжата	250/200	-12,24/-8,5	-92,15/-76	5,77/-8,0
7	Каолин	Выпаренная		-14,42/-12,9	-108,5/-102	6,86/1,2
8	Бентонит	Отжата	600/400	-2,95/-10,0	-75,1/-82	-51,5/-2,0
9	Бентонит	Выпаренная		-12,75/-10,4	-89,6/-81	12,4/2,2

Примечание. Значения заданной влажности образцов (W) и содержания изотопов определены на приборах DELTA (числитель) и Picago (знаменатель).

Изменение содержания ^{18}O и D при фазовом переходе в грунте

При оценке изотопного состава текстурообразующих льдов необходимо учитывать не только состав источника воды, но и фактор изменения изотопного состава при фазовом переходе воды. Обзор этой проблемы представлен в работе Ю.К. Васильчука [2011]. Он показал, что при замерзании объемной воды формирующийся лед всегда изотопически тяжелее исходной воды не менее чем на 1–3 ‰ (по кислороду). Поведение дейтерия, вероятно, сложнее. К.Л. Данилов с соавт. [2009] пишут, что степень фракционирования по дейтерию выше, чем по кислороду, причем при высоких скоростях замораживания обогащение дейтерием может возрасти, а при малых – уменьшиться. Для проверки этих положений был выполнен изотопный анализ включений сегрегационного льда (четвертая серия экспериментов). Из результатов анализа следует, что изотопный состав таких включений льда тяжелее исходной воды по кислороду (табл. 4). Данные по дейтерию показывают, что для каолина и бентонита произошло “утяжеление”, а для суглинка “облегчение”. Поскольку известно, что более грубодисперсные грунты (в нашем случае – суглинок) промерзают быстрее, чем тонкодисперсные (глины – каолин и бентонит), можно согласиться с выводами К.Л. Данилова с соавт. [2009] о влиянии скорости и объема замерзающей воды на дифференциацию ее изотопов. Результаты этой серии

Таблица 4. Вариации $\delta^{18}\text{O}$ и δD в шлирах сегрегационного льда, формирующихся при промерзании

Образец	$\delta^{18}\text{O}$, ‰	δD , ‰	d
Исходная вода	-14,6	-95,6	21,2
Лед в каолине	-14,0	-93,9	18,1
Лед в бентоните	-12,3	-88,3	10,1
Лед в суглинке	-13,5	-96,7	11,3

экспериментов показывают, что дифференциация происходит по сходным правилам, действующим при замерзании объемной воды.

Влияние криогенной миграции на изотопный состав сегрегационного льда и воды в зависимости от условий промерзания

Очевидно, что для понимания механизма изменения изотопного состава связанной воды и сегрегационного льда необходимо рассматривать процесс миграции влаги и льдообразования комплексно. Для этого в следующей серии экспериментов использовалась установка однократного промораживания грунтов, позволяющая получать образцы грунта при заданной скорости промерзания 2,5 см/сут (пятая серия экспериментов). Отбор льда и воды проводили в разных частях образцов: шлировой, массивной мерзлой и непромерзшей. Результаты эксперимента показывают, что при попадании в грунт вода претерпевает ряд превращений, отраженных в ее изотопном составе (табл. 5). В непромерзавшей части образцов, оче-

Таблица 5. Вариации $\delta^{18}\text{O}$ и δD в различных частях исследованных образцов грунтов

№ п/п	Образец	$\delta^{18}\text{O}$, ‰	δD , ‰	d
1	Исходная вода	-13,56	-100,3	8,1
<i>Промораживание каолина с W = 100 %</i>				
2	Часть со шлировой текстурой	-13,30	-95,4	11,0
3	Часть с массивной текстурой	-14,35	-106,4	8,4
4	Непромерзшая часть	-12,93	-98,6	4,8
<i>Промораживание каолина с W = 80 %</i>				
5	Часть со шлировой текстурой	-11,11	-88,0	0,8
6	Часть с массивной текстурой	-14,09	-98,0	14,7
7	Непромерзшая часть	-13,46	-98,6	9,1
<i>Промораживание едомного суглинка с W = 30 %</i>				
8	Часть со шлировой текстурой	-12,93	-93,4	10,1
9	Часть с массивной текстурой	-12,66	-92,56	8,7
10	Непромерзшая часть	-12,44	-85,66	13,8

Таблица 6. Вариации $\delta^{18}\text{O}$ и δD в различных частях замороженных образцов грунтов

№ п/п	Образец	$\delta^{18}\text{O}$, ‰	δD , ‰	d
<i>Промораживание каолина с W = 100 %; данные прибора DELTA V</i>				
1	Исходная вода	-12,43	-82,7	16,7
2	Лед шлиров верхней части	-10,71	-78,2	7,44
3	Лед-цемент межшлировый верхней части	-12,40	-84,8	14,36
4	Лед шлиров нижней части	-9,96	-75,1	4,58
5	Лед-цемент межшлировый нижней части	-13,13	-88,9	16,14
6	Лед-цемент нижележащей массивной части (верх)	-11,93	-88,5	6,94
7	Лед-цемент нижележащей массивной части (низ)	-9,71	-83,4	-5,76
<i>Промораживание каолина с W = 80 %; данные прибора Picarro L-2120</i>				
8	Исходная вода	-12,4	-90	9,2
9	Лед шлиров верхней части	-9,7	-78	-0,4
10	Лед-цемент межшлировый верхней части	-11,4	-89	2,2
11	Лед шлиров нижней части	-11,1	-84	4,8
12	Лед-цемент межшлировый нижней части	-13,3	-99	7,4
13	Лед-цемент нижележащей массивной части	-13,7	-103	6,6
14	Вода немерзлой части (верх)	-14,4	-107	8,2
15	Вода немерзлой части (низ)	-13,5	-102	6,0
<i>Промораживание игаркского суглинка с W = 50 %; данные прибора DELTA V</i>				
16	Исходная вода	-12,4	-90,0	9,2
17	Лед шлиров	-8,41	-76,2	-8,92
18	Лед-цемент межшлировый	-12,32	-97,8	0,76
19	Лед-цемент нижележащей массивной части (верх)	-10,84	-93,0	-6,28
20	Лед-цемент нижележащей массивной части (низ)	-11,34	-90,3	0,38
21	Вода в подстилающем песке	-11,86	-92,0	2,84

видно, преобладает более свободная (поровая) вода и, как показано выше, ее изотопный состав более тяжелый. Средняя часть образца, которая, согласно условиям опыта, промерзла позже верхней, имела массивную текстуру. Исходя из данных табл. 5, из этой части образца влага мигрировала к верхней, откуда начиналось промерзание и где образовывались шлиры льда. Ее изотопный состав более легкий, чем даже исходной воды, что может служить подтверждением сделанного предположения о более легком изотопном составе связанной воды (см. табл. 5). Шлировая часть образца (область наибольшего льдообразования) имеет более тяжелый состав, хотя и легче исходной воды. Вероятно, здесь срабатывает закон утяжеления

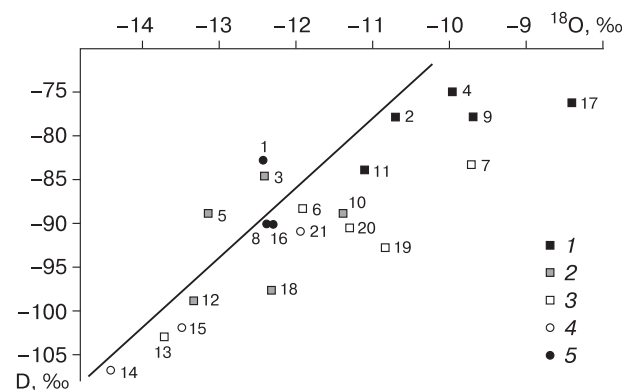


Рис. 2. Распределение значений изотопного состава воды в пробах эксперимента пятой серии (см. табл. 6).

1 – шлиры льда; 2 – межшлировый лед-цемент; 3 – лед-цемент массивной части; 4 – вода талой части; 5 – исходная вода.

изотопного состава при переходе воды в лед. Эти закономерности хорошо прослеживаются на примере каолина, в едомном суглинке они действуют очень слабо, что можно объяснить незначительной миграцией и весьма низким льдовыделением в суглинке (сформировавшиеся шлиры имеют толщину в доли миллиметра).

В последующих экспериментах пятой серии был произведен более дифференцированный отбор образцов на изотопный анализ. Образцы брали непосредственно из льда шлира, а также из межшлировых промежутков, насколько это было технически возможно (табл. 6). В этом случае картина получается сложнее, но основные закономерности прослеживаются и здесь: изотопный состав льда шлиров тяжелее, чем в льде-цементе межшлировых промежутков (рис. 2).

Влияние скорости промерзания на изотопный состав сегрегационного льда

Известно, что миграция влаги, льдовыделение и характер текстур сегрегационного льда зависят не только от характеристик грунта (гранулометрический состав, влажность), но и в значительной степени от скорости промерзания. Возможно, дифференциация изотопов в процессе промерзания будет зависеть от этого фактора. Для проверки эксперименты пятой серии были повторены при меньшей скорости промерзания – до 1 см/сут (*шестая серия экспериментов*). В этом случае образовавшиеся шлиры в каолине были несколько больше, чем в предыдущем случае, и на границе шлирового горизонта и массивной текстуры образовался шлир мощностью 12 мм (рис. 3). Это позволило более тщательно отобрать образцы непосредственно из шлиров и в тонком слое мерзлого

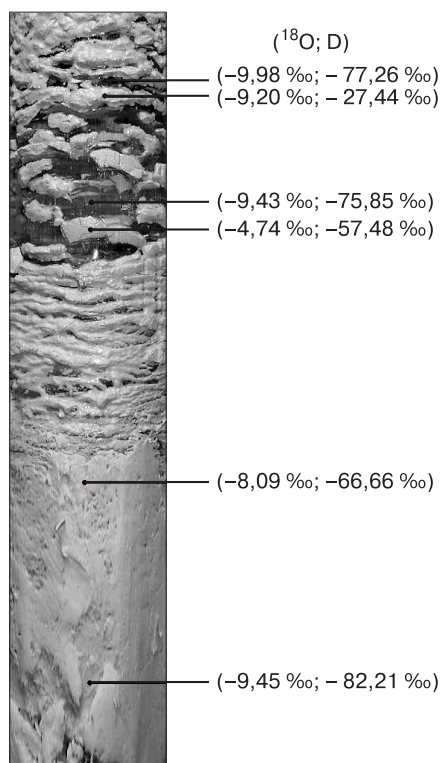


Рис. 3. Распределение отбора проб и значения изотопного состава воды в шестой серии экспериментов (^{18}O ; D).

грунта непосредственно под шлиром. В этих экспериментах получились несколько иные результаты (табл. 7): лед массивной текстуры под шлирами был более тяжелым, чем лед шлира, причем под вторым шлиром эта разница оказалась весьма существенной. По-видимому, в случае более медленного промерзания возможность миграции связанной легкой воды в промерзающем грунте столь велика, что все ее запасы уходят на формирование шлира, а в питающем растущий шлир нижележащем горизонте истощаются.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Самым простым объяснением полученных изменений в изотопном составе воды после смачивания ею грунта может стать предположение о наличии в “сухом” грунте прочносвязанной воды с тяжелым изотопным составом [Федоров, 1999] и смешивании ее с добавленным объемом воды. В таком случае отжатая из грунта вода после смачивания может оказаться тяжелее (по изотопному составу) относительно воды, которой смачивался грунт. При выпаривании оставшейся воды можно ожидать, что ее изотопный состав окажется легче изотопного состава воды, смачивавшей грунт, в

Таблица 7. Вариации $\delta^{18}\text{O}$ и δD в различных частях образцов каолина при заданной скорости промерзания 1 см/сут и влажности 100 %

№ п/п	Образец	$\delta^{18}\text{O}$, ‰	δD , ‰	d
1	Исходная вода	-10,5	-78,68	5,32
2	Лед шлиров верхней части	-9,98	-77,26	2,58
3	Лед-цемент межшлировый верхней части	-9,2	-27,44	46,16
4	Лед шлиров нижней части	-9,43	-75,85	0,41
5	Лед-цемент межшлировый нижней части	-4,74	-57,48	19,56
6	Лед-цемент нижележащей массивной части	-8,09	-66,66	1,94
7	Вода талой части	-9,45	-82,21	5,01

случае сохранения в грунте после выпаривания тяжелой прочносвязанной воды.

Объясняя часть полученных результатов, сценарий, предложенный выше, подразумевает достаточно свободный обмен между прочносвязанной и свободной водой, что противоречит хорошо известной разнице в их мобильности. Более того, он не объясняет полученных в экспериментах по контролируемому промерзанию грунтов профилей изотопного состава грунтового льда в направлении промерзания с образованием чередующихся линз и текстур. Все линзы всегда оказывались легче по изотопному составу, чем вода, использованная для смачивания грунта, но тяжелее, чем связанная, мигрирующая к фронту промерзания вода. Профили демонстрируют значительную изменчивость в изотопном составе включений грунтового льда различного типа и доказывают наличие зависимости изотопного состава от активности миграции влаги к фронту промерзания. Такая изменчивость не может быть объяснена лишь вариациями изотопного состава в результате фазовых переходов.

Более универсальное объяснение заключается в том, что “легкие” молекулы воды имеют преимущество в формировании связанной воды, и такая вода более мобильна, чем вода с тяжелым изотопным составом. Она мигрирует к фронту промерзания, а при кристаллизации (формировании шлира) вновь фракционирует в зависимости от состава грунта и условий промерзания.

Таким образом, полученные данные показывают, что одним из результатов взаимодействия воды с дисперсным грунтом является изменение содержания тяжелых изотопов кислорода и водорода в свободной (с утяжеляющимся изотопным составом) и связанной (с облегчающимся изотопным составом) воде. Такое изменение в настоящее время не учитывается при рассмотрении процессов формирования изотопного состава

грунтовых льдов, в то время как этот процесс достаточно сложен и определяется свойствами грунта, условиями промерзания и интенсивностью миграции влаги.

ВЫВОДЫ

1. Связанная вода по своему изотопному составу легче (по данным экспериментов, от 0,5 до 9,8 ‰ по кислороду и от 1,3 до 29,4 ‰ по дейтерию), чем свободная, занимающая поровое пространство (иммобилизованная) вода.

2. Формирование изотопного состава льда цемента и льда шлиров сегрегационного льда зависит от ряда факторов: исходного состава воды; взаимодействия воды с дисперсным грунтом; условий промерзания и миграции влаги; характера льдообразования. Выяснение роли и степени участия каждого из факторов в формировании изотопного состава текстурообразующих льдов требует дальнейших экспериментальных и натуральных исследований.

3. Интерпретация изотопных данных текстурообразующих льдов для определения их происхождения и палеогеографических реконструкций должна проводиться с учетом внутрigrунтовых преобразований изотопного состава воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 09-05-00562-а), РНФ (№ 14-17-000131).

Литература

Архангелов А.А., Вайкмяэ Р.А., Михалев Д.В., Пуннинг Я.М.-К., Соломатин В.И. Стратиграфическое расчленение сингенетических многолетнемерзлых отложений с помощью изотопно-кислородного анализа // Докл. АН СССР, 1986, т. 290, № 2, с. 415–417.

Васильчук Ю.К. Изотопно-кислородный состав подземных льдов (опыт палеогеокриологических реконструкций) / Ю.К. Васильчук. М., ОТП РАН; МГУ; ПНИИИС, 1992, т. 1, 420 с.; т. 2, 264 с.

Васильчук Ю.К. Повторно-жильные льды: гетероцикличность, гетерохронность, гетерогенность / Ю.К. Васильчук. М., Изд-во Моск. ун-та, 2006, 404 с.

Васильчук Ю.К. Экспериментальное изучение изотопного фракционирования при конжеляционном льдообразовании // Криосфера Земли, 2011, т. XV, № 3, с. 51–55.

Данилов К.Л., Лаврик Н.Л., Бреднев В.А. Изучение зависимости сепарации изотопов водорода и кислорода во льду и незамерзшей воде от объема, скорости и степени замораживания воды при применении метода неполного замораживания // Биофизика, 2009, т. 54, № 5, с. 831–835.

Деревягин А.Ю., Чижов А.Б., Майер Х., Опель Т., Ширрмейстер Л., Веттерих С. Изотопный состав текстурных льдов побережья моря Лаптевых // Криосфера Земли, 2013, т. XVII, № 3, с. 27–34.

Ершов Э.Д. Общая геокриология / Э.Д. Ершов. М., Изд-во Моск. ун-та, 2002, 682 с.

Карпов Е.Г. Подземные льды Енисейского Севера / Е.Г. Карпов. Новосибирск, Наука, 1986, 134 с.

Коняхин М.А. Изотопно-кислородный состав подземных льдов / М.А. Коняхин, Д.В. Михалев, В.И. Соломатин. М., Изд-во Моск. ун-та, 1996, 156 с.

Михалев Д.В., Николаев В.И., Романенко Ф.А. Реконструкция условий формирования подземных льдов Колымской низменности в позднем плейстоцене–голоцене по результатам изотопных исследований // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. География, 2012, № 5, с. 35–42.

Стрелецкая И.Д., Гусев Е.А., Васильев А.А. и др. Подземные льды в четвертичных отложениях побережья Карского моря как отражение палеогеографических условий конца неоплейстоцена–голоцена // Бюл. Комиссии по изучению четвертичного периода, 2012, № 72, с. 28–59.

Федоров Ю.А. Стабильные изотопы и эволюция гидросферы / Ю.А. Федоров. М., Истина, 1999, 369 с.

Чеверев В.Г. Природа криогенных свойств грунтов / В.Г. Чеверев. М., Науч. мир, 2004, 234 с.

Dereviagin A.Y., Chizhov A.B., Meyer H., Hubberten H.W., Siegent A. Recent ground ice and its formation on evidence of isotopic analysis // ICOP 2003: Permafrost: Proc. of the Eighth Intern. Conf. on Permafrost (Zürich, Switzerland, July 21–25, 2003). Lisse, Swets and Zeitlinger, 2003, vol. 1, p. 193–198.

Hagedorn B., Sletten R.S., Hallet B., McTigue D.F., Steig E.J. Ground ice recharge via brine transport in frozen soils of Victoria Valley // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2010, vol. 74 (2), p. 435–448.

Konishchev V.N., Golubev V.N., Sokratov S.A. Sublimation from a seasonal snow cover and an isotopic content of ice wedges in the light of a palaeoclimate reconstruction // ICOP 2003: Permafrost: Proc. of the Eighth Intern. Conf. on Permafrost. Lisse, Swets and Zeitlinger, 2003, vol. 1, p. 585–590.

Lacelle D. On the delta O-18, delta D and D-excess relations in meteoric precipitation and during equilibrium freezing: Theoretical approach and field examples // Permafrost and Periglacial Processes, 2011, No. 22, p. 13–25.

Michel F.A. Isotope characterization of ground ice in Northern Canada // Ibid., p. 3–12.

Поступила в редакцию
12 января 2014 г.