

КРИОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ И ОБРАЗОВАНИЯ

УДК 550.4: 546.65+551.345

ИЗУЧЕНИЕ ГЕНЕЗИСА ПЛАСТОВОГО ЛЬДА НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Б. Г. Ванштейн, М. О. Лейбман*, П. И. Пивень,
Г. Н. Гончаров, Х.-В. Хуббертен**, Г. А. Черкашев

ВНИИОкеангеология, 190121, С-Петербург, Английский просп., 1, Россия

** Институт криосферы Земли СО РАН, 625000, Тюмень, а/я 1230, Россия*

*** Институт полярных и морских исследований им. Альфреда Вегенера,
14473, Потсдам, Телеграфенберг А-43, Германия*

Впервые проанализировано содержание группы редкоземельных элементов в залежах пластового льда. Показано, что для пластовых льдов характерно наличие положительной европиевой и отсутствие отрицательной цериевой аномалий. Селективное фракционирование европия за счет изменения валентного состояния указывает на восстановительные условия в начале промерзания, что подтверждается также соотношением Fe^{3+}/Fe^{2+} . Полученные результаты позволили оценить физико-химическую характеристику среды образования пластовых льдов как восстановительную, изолированную от атмосферы. Источником влаги при образовании пластовых льдов могли служить воды, имеющие исходно поверхностное происхождение, но прошедшие преобразование при фильтрации через породы и не контактировавшие с атмосферой во время промерзания.

Пластовый лед, редкоземельные элементы, аномалии редкоземельных элементов, фракционирование, источник влаги

TABULAR GROUND ICE ORIGIN STUDY BASED ON RARE EARTH ELEMENT DISTRIBUTION

B. G. Vanshtein, M. O. Leibman*, P. I. Piven, G. N. Goncharov, H.-W. Hubberten**, G. A. Cherkashev

VNIIOkeangeologiya, St-Petersburg, 190121, Anglijsky prosp., 1, Russia

** Earth Cryosphere Institute, SB RAS, 1230, Tyumen, Russia*

*** Alfred Wegener Institute for Polar and Marine Research, Telegrafenberg A-43, 14473, Potsdam, Germany*

The contents of group of rare-earth elements in the tabular ground ice is analyzed for the first time. It is shown that the presence of the positive Eu and absence of the negative Ce anomalies is characteristic of this ice type. Selective fractionation of Eu due to modification of the valence, points to reduction conditions for the ice formation, which is also confirmed by the ratio Fe^{3+}/Fe^{2+} . The results obtained have allowed evaluation of physical-chemical characteristics of medium prior to freezing as reducing, isolated from atmosphere. A source for moisture for the tabular ground ice formation could have been waters of initially surface origin, but subject to transformation during the filtration through deposits and not contacting with atmosphere on freezing.

Tabular ground ice, rare earth elements, anomalies of rare earth elements, fractionation, source moisture

ВВЕДЕНИЕ

Ископаемые пластовые льды имеют недостаточную геохимическую изученность. Это одна из причин того, что во многом дискуссионными остаются вопросы их генезиса и истории последующих преобразований. С целью поиска геохимических индикаторов генезиса пластового льда авторами выполнены исследования закономерностей распределения редкоземельных элементов (РЗЭ) в расплавах льда из пластовых залежей в районе урочища Шпиндлер на Югорском полуострове.

Относительные и абсолютные концентрации РЗЭ используются в качестве естественных ин-

дикаторов геологических процессов при решении различного рода генетических задач. Особое значение имеет исследование селективного фракционирования тех РЗЭ, которые могут проявлять специфические свойства в окисленном или восстановленном состоянии. Для оценки окислительно-восстановительных условий образования геологических объектов наиболее информативными являются европий и церий [Балашов, 1976].

Как правило, РЗЭ в геологических объектах находятся в состоянии окисленности (3^{+}). В восстановительных условиях европий-ион с переменной валентностью будет находиться в более

низком валентном состоянии: $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$. Переход в это состояние может сопровождаться заметным увеличением растворимости и, как следствие, появлением положительной Eu-аномалии. В окислительных условиях церий-ион с переменной валентностью будет находиться в более высоком валентном состоянии: $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$. Переход в это состояние может сопровождаться заметным уменьшением растворимости и, как следствие, появлением отрицательной Ce-аномалии [Балашов, 1976; Хендерсон, 1985].

Изменение физико-химических параметров среды (pH, Eh) приводит к фракционированию РЗЭ, в частности обогащению тяжелыми РЗЭ. При этом фракционирование в окислительных условиях приводит к отрицательной цериевой, а в восстановительных — к положительной европиевой аномалиям.

При изучении различных аспектов геохимии РЗЭ в осадочных образованиях и водных системах предусматривается использование нормированных абсолютных концентраций стандартного сланца.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ

Ископаемые пластовые льды в районе урочища Шпидлер впервые были описаны Ю. И. Гольдфарбом и А. Б. Ежовой [1990]. В 1998—1999 гг. здесь же было выполнено детальное криолитологическое описание и опробование разреза [Лейбман и др., 2000]. В криолитологическом разрезе основного термоцирка в урочище Шпидлер выделены два пласта. Верхний пласт, мощностью от 7 до 12 м, с разрывом перекрыт глинистыми, морскими, возможно ледниковыми или ледово-морскими, а выше — аллювиальными и золовыми песчанистыми отложениями суммарной мощностью 9—12 м. Лед представлен переслаиванием пузырчатой, стекловидной и полосчатой фаций. Последняя выделена на основании значительного содержания литогенной компоненты во льду. В нижней трети пласта наблюдается весьма выдержанный прослой песка, сильно оторфованного, мощностью около 1 м. Верхний пласт подстилается переслаиванием аллювиальных песков, суглинков и торфа мощностью около 12 м. Под этой пачкой дельтовых отложений залегает еще один пласт льда. Криогенное строение этой части разреза характеризуется постепенным переходом сверху вниз от гравийно-песчаных малольдистых перекрывающих отложений к сильнольдистым, ледогрунту, льду с включениями гравия и, наконец, чистому стекловидному льду в ядре залежи. Вниз от ядра смена фаций идет в обратном порядке — от гравелистого льда к гравелистому песку. Мощность нижнего пласта льда составляет 3—3,5 м. Лед представлен гравелистой и стек-

ловидной фациями. Общая изотопно-геохимическая характеристика разреза рассмотрена в [Леин и др., 2000; Leibman et al., 2001]. Расплавы пластового льда имеют преимущественно гидрокарбонатный кальциевый и магниевый состав. Гравелистый лед нижнего пласта характеризуется максимальным для разреза содержанием натрия и хлора. Лед с литогенной составляющей (слоистый и гравелистый) отличается наибольшим содержанием сульфатов. Наиболее вероятным источником влаги по результатам анализа микроэлементов и изотопов серы и углерода, являются подземные воды континентального происхождения, причем в верхнем пласте наблюдается влияние атмосферных осадков, а в нижнем — отложений морского генезиса [Леин и др., 2000].

Образцы отобраны из различных фаций обоих пластов льда, а также из текстурообразующих (шлировых) льдов вмещающих мерзлых отложений и из атмосферных осадков, используемых в качестве реперов-характеристик соответственно внутригрунтовой и атмосферной влаги.

МЕТОДИКА

В настоящей работе образцы льда в виде расплавов, предварительно отфильтрованных с использованием целлюлозных фильтров, исследовались на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (MS-ICP) „Plasma-Quad 3“ производства фирмы „VG Elemental“ (Англия). Известно, что методу масс-спектрометрии с индуктивной связанной плазмой с использованием масс-анализаторов низкого разрешения присущи различного рода интерференции. На данном приборе определялись чистые концентрации РЗЭ (исключалось влияние оксидов и гидроксидов РЗЭ и некоторых металлов).

Для контроля дрейфа относительной чувствительности прибора в серии проб (не более 5) проводились измерения стандартных образцов тяжелых металлов (Ti, Cr, Ni, Cu, Pb), стандартного образца BCR-1 и стандартного многоэлементного раствора редкоземельных элементов производства фирмы „Matthew Johnson“. Последний использован также для калибровки прибора. Аналитические измерения проводились при стандартных условиях, рекомендованных для данного типа анализаторов. Пределы обнаружения РЗЭ приведены в табл. 1.

Систематика РЗЭ основана на близости химических свойств и их различиях в условиях земной коры и космоса. У разных авторов принимается двухчленное или трехчленное деление группы РЗЭ. При двухчленном делении выделяются цериевая группа, которая подразделяется на две подгруппы: а) La, Ce, Pr, Nd; б) Pm, Eu, Sm, (Gd), и иттриевая, которая также подразде-

Таблица 1. Пределы обнаружения РЗЭ

Элемент	Изотоп	Предел обнаружения
La	139	5
Ce	140	10
Pr	141	2
Nd	143	5
Sm	147	5
Eu	151	1
Gd	157	5
Tb	159	1
Dy	162	5
Ho	165	1
Er	166	3
Tm	169	2
Yb	172	2
Lu	175	1

ляется на две подгруппы: а) Tb, Dy, Ho, Er; б) Tm, Yb, Lu. При трехчленном делении РЗЭ подразделяются на легкие — La-Nd (цериевая); средние — Sm-Ho (самариевая); и тяжелые — Er-Lu (эрбиевая) группы. Для целей данного исследования принято трехчленное деление. Полученные экспериментальные данные нормировались относительно содержания соответствующих элементов в стандартном сланце. В качестве стандарта в данной статье выбран „среднеевропейский сланец“, представляющий собой среднее из концентраций РЗЭ в сланцах Северной Америки, Европы и России [Haskin, Haskin, 1966]. Выбор сланца в качестве эталонного объекта, относительно которого проводится нормирование, обусловлен двумя причинами. Первая связана с тем, что именно в усредненном сланце распределение содержаний РЗЭ отражает все стадии осадконакопления (седиментационную, постседиментационную, диагенетическую) и характеризует поведение этих элементов в экзогенном цикле. Вторая причина заключается в том, что распределение содержания РЗЭ в морских и речных водах сходно с их распределением в глинистых сланцах [Холленд, 1989].

Как абсолютные, так и нормированные значения РЗЭ сопоставлялись с аналогичными для морских и речных вод, а также атмосферных осадков, использованных в качестве реперов. Данные по морским и речным водам заимствованы из опубликованных работ [Тейлор, Мак-Леннон, 1988], а атмосферные осадки отбирались и исследовались авторами статьи.

В морских водах за счет аутигенных и органических образований происходит осаждение РЗЭ, что приводит к уменьшению их абсолютных концентраций, а также недосыщению Ce (появление отрицательной Ce-аномалии) и обогащению тяжелыми РЗЭ относительно легких. Такое рас-

пределение концентраций служит индикационным признаком влаги морского генезиса.

Для поверхностной континентальной воды (речной, озерной) основная форма существования РЗЭ — во взвеси, новое минералообразование, в отличие от процессов в море, не происходит, и отрицательная цериевая аномалия не формируется. Отсутствие отрицательной цериевой аномалии является признаком континентальной поверхностной воды. Одновременно для всех поверхностных вод характерно отсутствие положительной европиевой аномалии, которая фиксируется только при восстановительных условиях.

Атмосферные осадки, особенно в береговой зоне, могут подвергаться как морскому, так и континентальному влиянию. В этих водах может наблюдаться положительная европиевая аномалия, несмотря на отсутствие восстановительных условий, но вследствие преимущественного вовлечения в аэрозоли полевого шпата.

Характеристика окислительно-восстановительных условий проводится на основе оценки селективного фракционирования церия и европия за счет изменения их валентности, как принято при изучении геологических объектов. При этом используются отношения $Eu/^*Eu$ и $Ce/^*Ce$, где $*Eu$ и $*Ce$ — нормированные содержания [Балашов, 1976], которые рассчитываются как среднее значение нормированной концентрации: La и Pr для $*Ce$, Sm и Gd для $*Eu$. Учитывая экспериментальную ошибку измерения концентрации, равную 5 %, за положительную и отрицательную аномалии приняты значения указанных отношений, соответственно больше или меньше $1 \pm 0,05$.

При количественной оценке фракционирования РЗЭ принято использовать нормированное отношение суммы легких РЗЭ к сумме тяжелых, т. е. цериевой группы по отношению к эрбиевой.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Абсолютные содержания РЗЭ. Статистические параметры распределения содержаний РЗЭ для расплавов различных фаций пластовых льдов и для атмосферных осадков приведены в табл. 2. Отмечается резкое обогащение исследуемых образцов всеми РЗЭ по отношению к морской воде. Такое же различие, но в меньшей степени, наблюдается и при сравнении исследуемых образцов с речной водой. Однако для отдельных образцов льда содержание РЗЭ сопоставимо с содержанием в речной воде. В то же время в пластовом льду отмечается фракционирование РЗЭ (обогащение тяжелыми РЗЭ), аналогичное фракционированию в большинстве природных объектов: в морских и речных водах, горных породах.

ИЗУЧЕНИЕ ГЕНЕЗИСА ПЛАСТОВОГО ЛЬДА НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА

Таблица 2. Статистические параметры содержаний РЗЭ (мкг/л · 10⁻⁴) в различных фациях пластового льда

Элемент	Параметры распределения	Объект исследования												
		Пластовые льды							Атмосферные осадки			Речная вода	Морская вода	Сланец*
		полосчатый (n = 6)		шпировый (n = 4)		стекло-видный (n = 3)	пузырчатый (n = 7)	сводная выборка (n = 20)	снег (n = 1)	дождь (n = 2)	дождь (n = 3)			
		1	2	1	2									
La	X	915	1522	301	529	563	572	668	1496	444	1277	480	45	0,41
	Xmin	784	1238		397	509	404			390	1090			
	Xmax	1143	1716		556	657	657			506	1496			
Ce	X	1625	3085	526	1015	1193	1043	1251	2344	808	2071	790	35	0,83
	Xmin	1468	2680		660	1096	635			740	1829			
	Xmax	1862	3353		1069	1340	1320			882	2344			
Pr	X	241	411	66	128	162	129	168	312	105	277	73	100	0,101
	Xmin	223	334		116	150	91			96	246			
	Xmax	270	486		137	175	194			115	312			
Nd	X	782	1548	252	476	521	446	578	730	301	744	380	42	0,38
	Xmin	711	1371		346	445	250			266	730			
	Xmax	853	1873		586	712	699			341	758			
Sm	X	194	431	50	121	217	148	175	200	128	198	78	8	0,075
	Xmin	158	374		100	176	77			109	196			
	Xmax	265	543		145	280	250			150	200			
Eu	X	62	111	24	52	45	42	52	61	32	52	15	1,5	0,0161
	Xmin	55	97		40	35	30			29	44			
	Xmax	71	111		70	55	77			36	61			
Gd	X	167	349	65	105	148	116	143	106	72	124	85	10	0,0635
	Xmin	152	301		87	101	88			71	106			
	Xmax	185	419		130	245	170			73	146			
Tb	X	31	65	19	28	38	30	34	24	21	28	12	1,7	0,0123
	Xmin	26	56		24	27	24			20	24			
	Xmax	37	77		31	60	40			22	33			
Dy	X	121	301	46	87	127	86	112	157	65	117	72	11	0,055
	Xmin	106	264		79	98	59			52	87			
	Xmax	135	375		96	250	146			81	157			
Ho	X	33	67	23	24	36	29	33	28	20	27	14	2,8	0,0134
	Xmin	25	57		20	24	15			19	27			
	Xmax	46	75		26	49	44			22	28			
Er	X	75	186	54	62	88	54	75	72	46	62	42	9,2	0,0375
	Xmin	66	128		50	70	37			44	52			
	Xmax	98	273		79	130	74			49	72			
Tm	X	21	29	14	21	27	18	21	15	20	13	61	1,3	0,0063
	Xmin	15	20		21	23	12			17	11			
	Xmax	29	35		21	34	26			24	15			
Yb	X	67	167	37	66	72	58	72	92	35	53	36	9	0,0353
	Xmin	65	124		54	60	44			34	30			
	Xmax	70	232		77	99	75			37	92			
Lu	X	18	28	13	16	19	16	18	21	16	17	64	1,4	0,0061
	Xmin	14	15		11	14	10			15	13			
	Xmax	21	52		23	30	26			16	21			

Примечание. X — среднее значение, Xmin — минимальные, Xmax — максимальные содержания, n — число образцов. Содержания для речной и морской воды приведены в мкг/л · 10⁻⁴, по [Тейлор, Мак-Леннон, 1988].

* Средние содержания РЗЭ в сланцах из Северной Америки, Европы и Советского Союза, по [Haskin, Haskin, 1966].

Таблица 3. Средние значения общей минерализации, pH и коэффициентов фракционирования РЗЭ в целом, а также европия и церия в различных фациях пластового льда, поверхностных водах и атмосферных осадках

Объект исследования			Минерализация, мг/л	pH	Сумма ЛРЗЭ	Сумма ТРЗЭ	K_f	Ce/*Ce	Eu/*Eu
Пластовые льды	полосчатый	1	22,19	6,75	0,86	1,02	1,18	0,72	1,47
		2	65,8	6,99	1,56	1,89	1,21	0,90	1,13
	шлировый	1	4,76		0,27	0,68	2,53	1,08	1,79
		2	5,88		0,45	0,94	2,08	1,07	2,00
	стекловидный		6,41	6,17	0,52	0,97	1,87	0,97	1,49
	пузырчатый		8,04	6,54	0,51	0,85	1,67	0,94	1,36
сводная выборка		18,74	6,54	0,63	1,03	1,63	0,92	1,40	
Атмосферные осадки	снег		6,18	5,9	6,72	8,65	1,29	0,75	1,07
	дождь	1	3,52	5,62	0,39	0,80	2,06	0,92	1,44
		2	2,42		1,03	0,79	0,76	0,85	1,42
Речная вода					0,38	0,42	1,08	1,03	0,78
Морская вода					0,04	0,09	2,59	0,40	0,72

Примечание. Серым выделены отрицательная цериевая и положительная европиевая аномалии. ЛРЗЭ — легкая группа, ТРЗЭ — тяжелая группа редкоземельных элементов. K_f — коэффициент фракционирования.

Максимальные содержания РЗЭ отмечаются в образцах снега. Дождевая вода по содержанию РЗЭ сопоставима как со снегом, так и с речной водой (см. табл. 2).

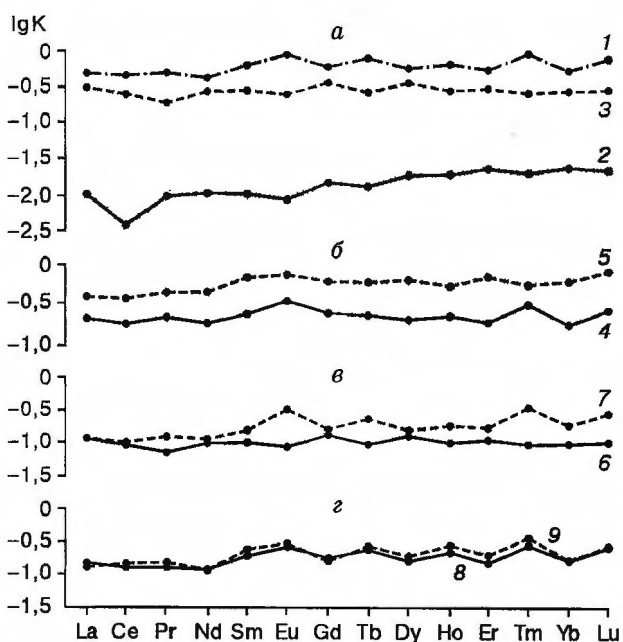


Рис. 1. Изменение нормированной концентрации РЗЭ:

a — в расплавах льда в целом (1), в морской (2) и речной (3) воде; *b* — в расплавах полосчатого льда при содержании суммы ЛРЗЭ, равной: 4 — 0,3562 и 5 — 0,6567; *v* — в расплавах шлирового льда при содержании суммы ЛРЗЭ, равной: 6 — 0,2686 и 7 — 0,4527; *z* — в расплавах пузырьчатого (8) и стекловидного (9) льда.

lg K — логарифм нормированных значений, где K — отношение концентраций РЗЭ в анализируемом образце к его содержанию в „среднеевропейском“ сланце.

Среди расплавов льда повышенными абсолютными содержаниями РЗЭ и максимальными значениями общей минерализации отличается полосчатый лед (табл. 3). Минимальные содержания РЗЭ, близкие к содержаниям в речной воде, а для отдельных элементов и ниже, отмечаются в образцах шлирового льда (см. табл. 3).

Нормированные значения РЗЭ. Нормированные средние значения РЗЭ, рассчитанные для сводной выборки расплавов пластового льда, приведены в табл. 3 и сопоставлены с морской и речной водами (рис. 1, *a*). В этой выборке отмечается увеличение суммы нормированных значений тяжелых РЗЭ (1,03) относительно легких (0,63). При этом в исследуемых расплавах льда отсутствует отрицательная Се-аномалия и наблюдается положительная Еу-аномалия ($Eu/*Eu = 1,40$). Распределение нормированных значений РЗЭ в расплавах анализируемых фаций льда приведено на рис. 1, *b—z*.

Вследствие большого разброса значений абсолютных концентраций РЗЭ выборка полосчатого льда разбивается на две группы (см. табл. 2), характеризующиеся низкими (среднее 0,3562) и высокими (среднее 0,6567) значениями суммы содержаний легких РЗЭ, а также различными средними значениями общей минерализации (см. табл. 3).

Как для первой, так и для второй групп (см. табл. 3, рис. 1, *b*) главные закономерности, отмеченные для сводной выборки, сохраняются: повышенные содержания РЗЭ относительно морской и речной вод, наличие положительной Еу-аномалии ($Eu/*Eu$ равно 1,47 и 1,13), несколько увеличенное содержание суммы тяжелых РЗЭ, характеризующее коэффициентом фракционирования (K_f), равным 1,18 и 1,21, а также практическое отсутствие отрицательной Се-аномалии.

На рис. 1, в приведено распределение нормированных значений в расплавах шлирового льда. Как и в предыдущем случае, анализируемая выборка по абсолютным содержаниям РЗЭ разделяется на две группы: с высокими и с низкими концентрациями. При этом различия между группами больше для легких РЗЭ (см. табл. 2, рис. 1, в). По абсолютным содержаниям РЗЭ рассматриваемая выборка расплавов льда отличается от предыдущих в сторону более низких содержаний легких РЗЭ, сопоставимых с таковыми в речных водах. Анализируемые образцы как первой, так и второй групп обогащены РЗЭ, относительно морской воды, для них характерно наличие положительной Eu-аномалии ($Eu/^*Eu$ равно 1,79 и 2,00), отсутствие отрицательной Ce-аномалии ($Ce/^*Ce$ равно 1,08 и 1,07) и четко выраженное увеличенное содержание тяжелых РЗЭ (K_{ϕ} равен 2,53 и 2,08).

По абсолютным содержаниям РЗЭ расплавы стекловидного льда образуют единую группу. По характеру распределения нормированных значений РЗЭ, а также их абсолютным содержаниям эти льды близки к шлировому льду с низкими содержаниями РЗЭ. Также для стекловидного льда характерно превышение суммы тяжелых РЗЭ над легкими ($K_{\phi} = 1,87$), отсутствие Ce отрицательной ($Ce/^*Ce = 0,97$) и наличие Eu положительной ($Eu/^*Eu = 1,49$) аномалий.

По абсолютным содержаниям РЗЭ и характеру распределения их нормированных значений *пузырчатый лед* аналогичен стекловидному льду (см. рис. 1, г). Здесь также отмечается положительная Eu-аномалия ($Eu/^*Eu = 1,36$) и практически полное отсутствие отрицательной Ce-аномалии ($Ce/^*Ce = 0,94$), превышение суммы тяжелых РЗЭ над легкими ($K_{\phi} = 1,67$) и обогащенность РЗЭ анализируемых расплавов, по отношению к морской воде и в меньшей степени — к речной.

Распределения нормированных значений РЗЭ в снегу и дождевой воде приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, эта группа образцов характеризуется наибольшим разбросом значений по абсолютным содержаниям РЗЭ. Максимальные содержания РЗЭ отмечаются в снегу, по сравнению и с дождевой водой, и со льдом. В то же время для отдельных образцов дождевой воды содержания РЗЭ сопоставимы с таковыми в речной воде и обогащены, по сравнению с морской водой (см. рис. 2). Отличием расплава снега от расплавов льда является незначительная положительная Eu-аномалия ($Eu/^*Eu = 1,07$) и наличие четко выраженной отрицательной Ce-аномалии ($Ce/^*Ce = 0,75$). В то же время для образцов дождевой воды отмечается наличие положительной Eu-аномалии ($Eu/^*Eu$ равно 1,44 и

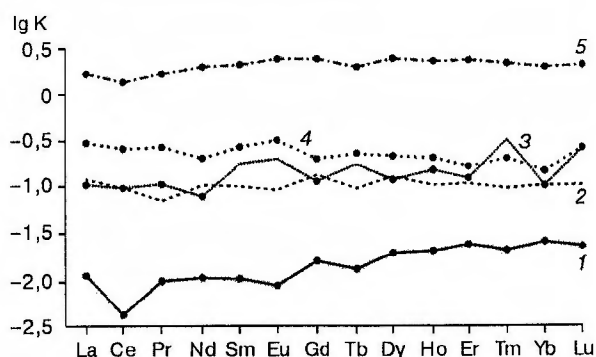


Рис. 2. Изменение нормированной концентрации РЗЭ в морской (1) и речной (2) воде; в атмосферных осадках (3—5).

3 — дождь с содержанием суммы ЛРЗЭ, равной 0,3891; 4 — дождь с содержанием суммы ЛРЗЭ, равной 1,0310; 5 — снег. lg K — см. рис. 1.

1,42), но, в отличие от расплавов льда, в этих образцах наблюдается слабовыраженная отрицательная Ce-аномалия ($Ce/^*Ce$ равно 0,92 и 0,85), а также фракционирование тяжелых РЗЭ: для одних образцов отмечается превышение их суммы ($K_{\phi} = 2,06$), а для других — снижение их доли ($K_{\phi} = 0,76$).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В целом пластовый лед характеризуется повышенным содержанием РЗЭ относительно речной и морской воды, четко выраженной положительной Eu-аномалией, отсутствием отрицательной Ce-аномалии и K_{ϕ} , существенно превышающим 1.

При анализе нормированных значений концентраций РЗЭ во льду обнаружено, что и абсолютные содержания РЗЭ в расплавах льда, и характер распределения нормированных значений РЗЭ, отличаются от таковых в морской воде (см. рис. 1, табл. 3). Таким образом, морская вода не могла служить источником влаги для образования льда.

Несмотря на то, что абсолютные содержания РЗЭ в расплавах льда и речной воде близки, наличие положительной Eu-аномалии и дифференциация легких и тяжелых РЗЭ в расплавах льда позволяют утверждать, что речная вода, видимо, не участвовала непосредственно в образовании подземного льда.

Наличие слабовыраженной положительной Eu-аномалии в дождевой воде, вероятно, связано с составом аэрозолей, в которых литогенная компонента представлена алюмосиликатами, в частности, Са-плагиоклазом [Querol et al., 1997; Шевченко и др., 2000], поскольку он наименее

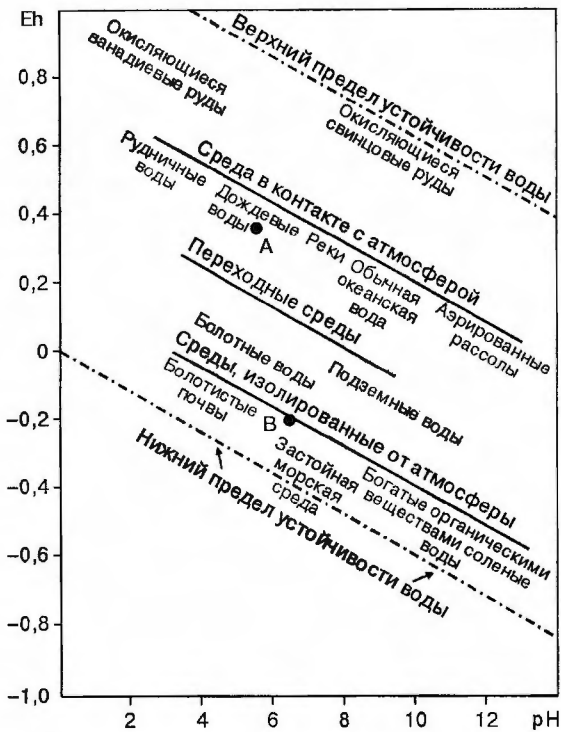


Рис. 3. Положение некоторых природных сред на диаграмме Eh—рН, по [Гаррелс, Крайст, 1968].

А — начальная точка образования льда, соответствующая исследуемой дождевой воде при значениях рН — 5,45 ÷ 5,90; В — конечная точка образования льда, определяемая образованием сидерита.

устойчив к процессам выветривания. Именно для плагиоклаза характерно наличие положительной Eh-аномалии [Хендерсон, 1985]. В то же время отсутствие дифференциации легких и тяжелых элементов в снегу, а иногда и в дождевой воде может свидетельствовать об отсутствии перехода в раствор тяжелых РЗЭ, иначе говоря, о преобладании в составе аэрозолей устойчивых к процессам выветривания минералов.

Незначительная Eh-аномалия и отсутствие фракционирования в атмосферных осадках позволяют предположить, что дождевая вода и снег также не могли непосредственно служить источниками формирования анализируемого подземного льда.

Абсолютные содержания РЗЭ в расплавах льда характеризуются значительной изменчивостью (см. табл. 3). Максимальные содержания РЗЭ в исследуемых образцах отмечаются в гравелистой и полосчатой фациях льда, для которых характерно существенное количество литогенных включений. Вероятно, эти включения и обеспечивают обогащение расплавов льда РЗЭ. В

то же время значительные вариации содержания РЗЭ между фациями льда могут быть обусловлены и температурными условиями кристаллизации льда. Как показали исследования Э. Д. Ершова с соавторами [1999], с понижением температуры кристаллизации проницаемость льда падает, что приводит к меньшей концентрации ионов в области низких температур. Анализируемые образцы льда образуют ряд: полосчатый и гравелистый лед → стекловидный и пузырчатый лед → шлировый лед, в котором наблюдается уменьшение минерализации и концентрации РЗЭ (см. табл. 3). Возможно, это обусловлено понижением температуры кристаллизации.

Наличие положительной Eh-аномалии во всех фациях льда свидетельствует, видимо, о восстановительных условиях на момент образования льда при недосыщенности среды кислородом. Такие условия выполняются при отсутствии взаимодействия с атмосферой. Для пластовых залежей этим условиям отвечает внутригрунтовое (неатмосферное) формирование льда. Повышенные содержания РЗЭ в расплавах льда свидетельствуют, по-видимому, о первичном обогащении ими вод, фильтровавшихся через породы водоносного горизонта, и участии этих подземных вод в льдообразовании. Фракционирование легких и тяжелых РЗЭ с увеличением содержания суммы последних в анализируемых расплавах льда, вероятно, также связано с химическим взаимодействием подземных вод с рыхлыми отложениями до образования пластовых льдов. При таком взаимодействии происходит интенсивная сорбция легких РЗЭ на глинистых частицах и гидроокислах железа и марганца из этих вод [Балашов, 1976; Холленд, 1989]. В пользу этого предположения свидетельствует и пониженная концентрация РЗЭ в шлировом льду, который образовался во вмещающих породах из локальных поровых вод.

Полученные данные по распределению РЗЭ в расплавах льда позволяют оценить физико-химические параметры среды образования пластовых льдов. Для этого проанализируем диаграмму полей устойчивости природных сред в координатах Eh—рН (см. рис. 3).

Предположим, что исходной водой, принявшей участие в образовании внутригрунтового льда, являлась дождевая вода, которая прошла путь до подземной воды через инфильтрацию и/или питание речного стока. Тогда физико-химические параметры дождевой воды (см. рис. 3) могут служить начальной точкой отсчета на пути от дождевой воды к подземному льду. Значения рН дождевой воды исследованного района, по нашим данным, колеблются в интервале 5,45—5,90 (см. табл. 3), т. е. начальной точкой отсчета является точка А на рис. 3. Ко-

нечной точкой отсчета может быть выбрана точка образования сидерита. Его наличие, по нашим минералогическим исследованиям, наблюдается как в песчаной фракции терригенных отложений данного разреза, так и в литогенной фазе пластового льда. Это позволяет предположить образование сидерита до промерзания. Содержание сидерита колеблется в интервале от 3,6 до 51,6 % (по 6 образцам). На рис. 3 он соответствует точке В.

Анализ содержаний различных форм железа в исследуемых расплавах льда указывает на существование в них как Fe^{3+} , так и Fe^{2+} [Ванштейн и др., 2001]. При этом для отдельных образцов соотношение Fe^{3+}/Fe^{2+} значительно меньше единицы, что при значениях рН для расплава льда, равных 6,17—7,45, соответствует отрицательным значениям Eh [Гаррелс, Крайст, 1968], т. е. восстановительным условиям промерзающей среды в целом.

Селективное фракционирование европия за счет изменения валентного состояния в кислом растворе осуществляется в области отрицательных значений Eh — от 0 до -1,99 [Иванов, 1997]. Возможность существования в исследуемых расплавах льда одновременно двух форм железа — растворенной (трехвалентного и двухвалентного) и минеральной (сидерита) — указывает на то, что нижний предел возможных значений Eh, при измеренных нами во льду значениях рН, составляет -0,2 [Гаррелс, Крайст, 1968].

Проведено сравнение значений рН, измеренных в расплавах льда, и значений Eh, полученных с использованием диаграммы полей устойчивости окислов железа, сидерита и растворенных ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , которая приведена в работе Р.М. Гаррелса и Ч.Л. Крайста ([1968], с. 174) с положением природных сред на рис. 3. Выявлено, что изучаемые образцы льда приурочены к области сред, изолированных от атмосферы. Таким образом, подтверждается мысль о том, что источником влаги при образовании пластовых льдов могли служить воды, не контактировавшие с атмосферой, а промерзание происходило в застойной среде.

ВЫВОДЫ

Впервые были изучены содержание и распределение редкоземельных элементов в расплавах пластовых льдов урочища Шпиндлер методом MS-ICP. Заключение о генезисе этих льдов базируется на выводах об источнике влаги и окислительно-восстановительных условиях среды промерзания.

1. Анализ нормированных на „среднеевропейский сланец“ значений содержания РЗЭ в расплавах льда показывает, что льды не могли сформироваться из морской воды (отсутствие Се отрицательной и наличие Eu положительной

аномалий). Исключается также непосредственное участие дождевой и речной воды. Отличие этих вод от расплавов пластового льда заключается в отсутствии четко выраженного увеличения суммы содержаний тяжелых РЗЭ, а также в различных проявлениях Eu-аномалии (отсутствует в образцах снега).

2. Фракционирование РЗЭ с высоким содержанием тяжелых редкоземельных элементов, проявление положительной Eu-аномалии, а также наличие Fe^{2+} во льду и высокий процент сидерита во вмещающих лед отложениях указывают на восстановительные условия среды. Соответственно источником образования пластовых льдов служили воды, не контактировавшие с атмосферой.

3. Предполагаемый источник влаги, из которой сформировался лед, а также окислительно-восстановительные условия его формирования свидетельствуют в большей степени о внутригрунтовом генезисе пластового льда урочища Шпиндлер, нежели о первично-поверхностном.

4. Изучение содержания и распределения редкоземельных элементов в пластовых льдах урочища Шпиндлер показало, что РЗЭ являются важными информативными элементами при изучении генезиса пластовых льдов.

Работа выполнена при поддержке ИНТАС (гранты 97-0484 и 01-2211).

Литература

- Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов. М., Наука, 1976, 267 с.
- Ванштейн Б.Г., Гончаров Г.Н., Томилова Н.С., Скороход В.В. Геохимическая характеристика минерального компонента в составе ископаемых пластовых льдов как показатель трансформации и консервации вещества в криосфере // Консервация и трансформация вещества и энергии в криосфере Земли: Тез. междунар. конф. (Пушино, 1—5 июня, 2001). Пушино, 2001, с. 90—91.
- Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М., Мир, 1968, 386 с.
- Гольдфарб Ю.И., Ежова А.Б. Ископаемые пластовые льды на п-ове Югорском // Вопросы развития и освоения мерзлых толщ. Якутск, 1990, с. 22—31.
- Ершов Э.Д., Чувилин Е.М., Смирнова О.Г. Подвижность ионов химических элементов во льдах и мерзлых породах // ДАН, 1999, т. 367, № 6, с. 796—798.
- Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. М., Экология, 1997, т. 6, 607 с.
- Леин А.Ю., Лейбман М.О., Пименов Н.В., Иванов М.В. Изотопный состав серы и органического углерода в расплавах подземного пластового льда Югорского полуострова // ДАН. Сер. геохимия, 2000, т. 374, № 2, с. 235—237.
- Лейбман М.О., Васильев А.А., Рогов В.В., Ингольфссон О. Исследование пластового льда Югорского полуострова кристаллографическими методами // Криосфера Земли, 2000, т. IV, № 2, с. 31—40.
- Тейлор С.Р., Мак-Леннон С.М. Континентальная кора: ее состав и эволюция. М., Мир, 1988, 383 с.
- Хендерсон П. Неорганическая геохимия. М., Мир, 1985, 339 с.
- Холленд Х. Химическая эволюция океанов и атмосферы. М., Мир, 1989, 552 с.

Шевченко В.П., Лисицин А.П., Виноградова А.А. и др. Аэрозоли Арктики — результаты десятилетних исследований // Оптика атмосферы и океана, 2000, т. 13, № 6—7, с. 551—576.

Haskin M.A., Haskin L.A. Rare elements in European shales: a redetermination // Science, 1966, 154, p. 507—509.

Leibman M.O., Lein A.Yu., Hubberten H.-W. et al. Isotope-geochemical characteristics of TGI at Yugorsky peninsula and

reconstruction of conditions for its formation. Data of glaciological studies 90, 2001, p. 30—39.

Querol X., Alastuey A., Lopez-Soler A. et al. Trace element contents in atmospheric suspended particles: inferences from instrumental neutron activation analysis // Fresenius J. Analyt. Chemist., 1997, № 356, p. 934—940.

*Поступила в редакцию
10 июня 2002 г.*