

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ВО ЛЬДУ И МЕРЗЛЫХ ПОРОДАХ

УДК 551.435.4:551.345

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ИЗОТОПНОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ
ПРИ КОНЖЕЛЯЦИОННОМ ЛЬДООБРАЗОВАНИИ

Ю.К. Васильчук

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, географический и геологический ф-ты,
119991, Москва, Ленинские горы, Россия, vasilch@geol.msu.ru, vasilch_geo@mail.ru*

Выполнена экспериментальная работа по изучению изотопного фракционирования при конжеляционном льдообразовании. Установлено, что формирующийся лед всегда изотопически тяжелее исходной воды не менее чем на 1–3 ‰ по кислороду. В результате изотопного фракционирования при промораживании замкнутого объема воды с последовательным удалением льда достигнута разница значений $\delta^{18}\text{O}$ льда и воды в 4 ‰.

Изотопное фракционирование, экспериментальное изучение, изотопы кислорода

EXPERIMENTAL STUDY OF ISOTOPIC FRACTIONATION
IN WATER DURING CONGELATION ICE FORMATION

Yu. K. Vasil'chuk

*Lomonosov Moscow State University, Department of Geography and Geology,
119991, Moscow, Leninskie Gory, 1, Russia, vasilch@geol.msu.ru, vasilch_geo@mail.ru*

The experimental study of isotope fractionation during the formation of congelation ice is carried out. It is established that the formed ice is isotopically heavier than the original water not less than 1–3 ‰ for oxygen in any case. The difference between the values of $\delta^{18}\text{O}$ ice and water as a result of isotope fractionation during the freezing of the closed volume of water with ice removing is about 4 ‰.

Isotopic fractionation, experimental study, oxygen isotope

ВВЕДЕНИЕ

Лабораторное определение изотопного фракционирования при промерзании воды и конжеляционном льдовыделении весьма важно для оценки влияния этого фактора на различия изотопного состава в природных льдах. Теоретически задача изменения изотопного состава в воде при льдообразовании замкнутого объема и в образующемся конжеляционном льду решается достаточно просто.

Как известно, при промерзании воды более тяжелые молекулы воды первыми переходят в лед, поэтому вначале формируется изотопически более тяжелый лед, чем исходная вода. Оставшаяся водная фаза при этом должна изотопически облегчаться. Но это в теории, а на практике при интерпретации состава природных льдов, характеризующихся различным изотопным составом (т. е. более легкий и более тяжелый лед), нередко возникают колебания, в результате которых исследователи часто дают противоположные заключения о том, какая часть льда замерзла раньше. В связи с

этим и возникла идея экспериментального изучения последовательного изменения изотопного состава льда и воды на разных стадиях конжеляционного льдообразования.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ЛЬДОВЫДЕЛЕНИЯ
И ИЗМЕРЕНИЙ

Автором выполнен относительно простой и легко воспроизводимый лабораторный эксперимент по всестороннему промораживанию воды в четырех колбах объемом 1,5 л при температуре ниже $-10\text{ }^\circ\text{C}$ в течение суток. При этом задавалось разное время промораживания, что приводило к промерзанию различных объемов воды. В первой фазе опыта отбор воды и образовавшегося льда был выполнен через 4 и 7 ч. За это время в лед перешло от 50 до 60 % воды. Оставшаяся вода (из которой был изъят лед) также была заморожена, в результате чего произошло дополнительное изотопное фракционирование. Растаявший лед также

был подвергнут повторному промораживанию. Такая процедура изъятия образовавшегося льда была повторена трижды.

В результате был получен целый ряд образцов при различных режимах промораживания. Важно отметить, что в процессе льдообразования формируется изотопически более тяжелый лед, а в жидкой фазе остается изотопически более легкая вода. При дальнейшем промерзании из этой оставшейся воды формируется изотопически более легкий лед, чем лед, образовавшийся на первой стадии.

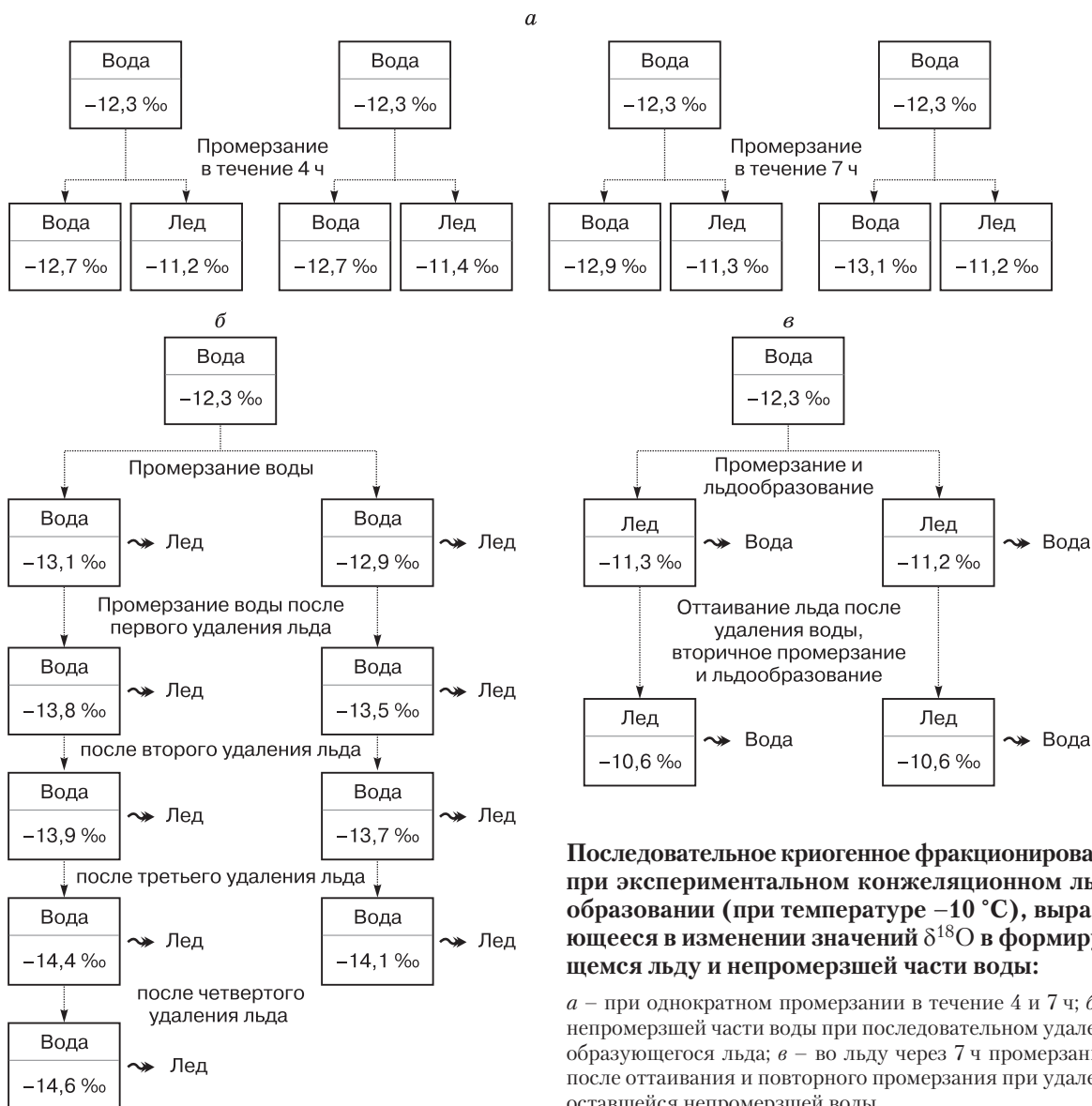
Аналитические определения выполнялись в лаборатории стабильных изотопов географического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова на масс-спектрометре Delta-V со стандартной опцией газ-бенч. При анализе для калибровки результатов использовались международные стандарты

(VSMOW, GISP, SLAP), переданные нам руководителем департамента изотопных исследований МАГАТЭ М. Гренингом.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Промораживаемая вода представляет собой воду московского водопровода с исходным значением $\delta^{18}\text{O} = 12,3 \text{ ‰}$.

Через 4 ч промораживание в двух колбах было приостановлено и из воды и изо льда (имевших примерно одинаковую массу) были отобраны две пары образцов, при этом значения $\delta^{18}\text{O}$ в образцах воды из обеих колб составили $-12,7 \text{ ‰}$, а во льду $-11,2$ и $-11,4 \text{ ‰}$ (см. рис., а), т. е. произошло фракционирование, при конжеляционном льдообразовании достигающее $1,3\text{--}1,5 \text{ ‰}$. В двух других



колбах аналогичная процедура была выполнена через 7 ч, когда масса льда примерно вдвое превысила массу воды. Из этой пары колб также были отобраны две пары образцов, значения $\delta^{18}\text{O}$ в образцах воды равны $-12,9$ и $-13,1$ ‰, а во льду соответственно $-11,3$ и $-11,2$ ‰, т. е. здесь фракционирование при конжеляционном льдообразовании составило $1,6$ – $1,9$ ‰.

Таким образом, уже при одностадийном частичном промораживании было получено существенное изотопное обогащение воды, оставшейся в результате льдообразования, составившее по отношению к первичной воде до промораживания через 4 ч в среднем $0,4$ ‰, а через 7 ч в среднем $0,7$ ‰.

Затем схема льдообразования была несколько усложнена. Первый блок образцов представляла оставшаяся вода (см. рис., б), а второй – формирующийся лед (см. рис., в).

В первом блоке эксперимента из воды, промерзавшей 7 ч, был изъят лед, а вода вновь подверглась промораживанию примерно в течение 2 ч, в результате была получена вода со значениями $\delta^{18}\text{O} = -13,8$ и $-13,5$ ‰, т. е. облегчившаяся еще на $0,7$ и $0,6$ ‰.

После второго изъятия льда оставшаяся вода вновь подверглась промораживанию, в результате чего получены два образца воды со значениями $\delta^{18}\text{O} = -13,9$ и $-13,7$ ‰, т. е. вода стала легче на $0,1$ и $0,2$ ‰.

После третьего изъятия льда оставшаяся вода опять подверглась промораживанию, в результате были получены два образца воды со значениями $\delta^{18}\text{O} = -14,4$ и $-14,1$ ‰, т. е. вода стала легче еще на $0,5$ и $0,9$ ‰.

После четвертого удаления льда вода была вновь заморожена только в одной из колб и получена еще более легкая вода со значением $\delta^{18}\text{O} = -14,6$ ‰, что на $2,3$ ‰ легче, чем исходная вода, взятая из московского водопровода.

Во втором блоке эксперимента лед, сформировавшийся в течение 7 ч и имеющий значения $\delta^{18}\text{O} = -11,2$ и $-11,3$ ‰, был отделен от оставшейся воды, подвергся таянию и вторичному частичному промораживанию. В результате были получены два образца льда со значениями $\delta^{18}\text{O} = -10,6$ ‰, т. е. он стал изотопически тяжелее на $0,6$ – $0,7$ ‰ (см. рис., в). Таким образом, если сравнить наиболее тяжелый лед, полученный в эксперименте, с самой легкой водой, то разница значений $\delta^{18}\text{O}$ составила 4 ‰. Это и есть результат изотопного фракционирования при промораживании замкнутого объема воды с последовательным удалением льда.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенный эксперимент позволил дополнить ранее выполненные работы такого плана результатами повторного промораживания образованного и оттаявшего льда.

Одними из первых работ, в которых была осуществлена оценка изотопного фракционирования при промораживании свободной воды, были публикации Р. Вестона [Weston, 1955] и Дж. Позы и Х. Смита [Posey, Smith, 1957]. Обе работы были посвящены исследованию изотопных констант равновесия между промерзающей водой и льдом. Р. Вестон установил, что при температуре 0 °С лед обогащается дейтерием на $19,2$ ‰ по сравнению с водой, с которой он находится в равновесии [Weston, 1955], а Дж. Позы и Х. Смит выяснили, что коэффициент фракционирования изотопов водорода между промерзающей водой и льдом равен $1,0211$ [Posey, Smith, 1957].

В исследовании Дж. О’Нила показано, что при температуре 0 °С лед обогащается дейтерием на $18,7$ ‰ по сравнению с водой, а тяжелым кислородом – на $3,0$ ‰ [O’Neil, 1968].

Впоследствии был опубликован еще ряд работ с данными по коэффициентам фракционирования при промерзании воды [Arnason, 1969; Stewart, 1974; Lehmann, Siegenthaler, 1991; Maekawa, 2004; Lee et al., 2010].

М. Стюарт установил, что при промерзании при температуре -10 °С фактор фракционирования между льдом и водой для дейтерия равен $1,024$, а для тяжелого кислорода $1,0022$ [Stewart, 1974].

Остановимся несколько подробнее на экспериментальных результатах, полученных М. Леманом и У. Зигенталером [Lehmann, Siegenthaler, 1991]. В их эксперименте, выполненном с использованием цилиндра $0,8$ л (внутренний диаметр 9 см, высота $15,5$ см), в котором постоянно вращался пропеллер (водный винт), лед формировался в изотопном равновесии, так как скорость промерзания была равна или сопоставима со скоростью перемешивания воды. Максимальная скорость промерзания составляла около 9 мм/ч.

Для системы вода–лед было установлено [Lehmann, Siegenthaler, 1991], что лед обогащается дейтерием на $21,2$ ‰ по сравнению с водой, а тяжелым кислородом – на $2,91$ ‰ (см. таблицу).

Значения фактора фракционирования изотопов кислорода и водорода, полученные в разных экспериментах для системы вода–лед

Фактор фракционирования, ‰		Источник
^{18}O	^2H	
–	$21,1 \pm 0,7$	[Posey, Smith, 1957]
$3,0 \pm 0,1$	$18,7 \pm 0,9$	[O’Neil, 1968]
–	$20,8 \pm 0,7$	[Arnason, 1969]
$2,87$	$21,2$	(Beck, Munich, 1988, устное сообщение)
$2,91 \pm 0,3$	$21,2 \pm 0,4$	[Lehmann, Siegenthaler, 1991]
до $4,0$ (при неоднократном льдообразовании–протаивании)	–	Настоящая работа

Фракционирование зависит от скорости промерзания. Согласно Д. Ласелю [Lacelle, 2011], если скорость промерзания меньше скорости диффузии, то происходит активная диффузия дейтерированных молекул воды и молекул, обогащенных тяжелым кислородом, в направлении фронта промерзания. Это приводит к неодинаковому фракционированию тяжелого водорода и тяжелого кислорода. Фракционирование тяжелого кислорода между жидкой фазой и льдом при этом превышает 3 ‰. Если скорость промерзания возрастает, то роль коэффициента диффузии снижается и фракционирование тяжелого кислорода становится много меньше 3 ‰.

Даже столь краткий обзор выполненных экспериментальных исследований показывает, что значения фактора фракционирования несколько меняются при изменении условий эксперимента. Однако для кислорода он обычно варьирует от 2,87 до 3,0, а для дейтерия – от 18,7 до 21,2 (см. таблицу).

Экспериментальные данные автора настоящей статьи находятся в хорошем соответствии с результатами предшественников. Последовательный отбор льда и повторное его протаивание–промерзание позволили несколько повысить значение фактора фракционирования. Это представляется крайне важным, прежде всего, для анализа данных изотопного состава в пластовых и текстуроформирующих льдах, в криопгах и газогидратах, где условия формирования определяют существенное изотопное фракционирование [Васильчук, 1992]. Поэтому характер распределения значений $\delta^{18}\text{O}$ и δD в этих видах криогенных систем может быть хорошим индикатором условий их образования.

Проявление эффекта существенного криогенного фракционирования было отмечено автором [Васильчук, 1992] в сегрегационно-инфильтрационных пластовых линзовидных льдах близ пос. Гыда и в текстуроформирующих льдах у пос. Кулар.

Линзовидные льды близ пос. Гыда залегают в виде четырех ярусов, каждая линза была мощностью до 0,3–0,4 м и длиной 6–8 м. Такое криогенное строение предварительно было интерпретировано автором как гомогенная внутригрунтовая многоярусная линзовидная залежь инфильтрационно-сегрегационного типа. Широкий диапазон колебаний $\delta^{18}\text{O}$ в этих пластах (от –33,8 до –16,2 ‰) указывает на промерзание в условиях закрытой системы с незначительным подтоком воды извне. Здесь отмечаются сравнительно низкие средние значения $\delta^{18}\text{O}$ (–20 ‰). Близкие к этим средним значения $\delta^{18}\text{O}$ (от –19,9 до –22,6 ‰) отмечены и в сингенетических повторно-жильных льдах, рассекающих линзы льда, однако видимый диапазон вариаций $\delta^{18}\text{O}$ здесь не превышает 2,7 ‰, тогда как в пластовых линзовидных льдах вследствие

фракционирования при сегрегационном льдообразовании в закрытой системе он превышает 17 ‰, что указывает на сложный характер льдообразования этих линзовидных ледяных тел [Васильчук, 1992] и в полной мере подтверждает предположение об их инфильтрационно-сегрегационном генезисе.

В разрезе Куларского ледового комплекса (междуречье Яны и Омоля) значения $\delta^{18}\text{O}$ в мощных повторно-жильных льдах варьируют от –32,6 до –30,0 ‰, значение $\delta^{18}\text{O}$ в сегрегационных пластовых льдах, подстилающих едому, равно –23,5 ‰, в линзе сегрегационного льда, залегающей в средней части едомы, значение $\delta^{18}\text{O}$ составляет –24,4 ‰, а в текстурообразующем льду шпиров значения $\delta^{18}\text{O}$, как правило, изменяются от –25,3 до –22,1 ‰. В одном из образцов текстурообразующего льда получено экстремально низкое значение $\delta^{18}\text{O}$, равное –35,6 ‰ [Васильчук, 1992]. Эта отрицательная аномалия не может быть объяснена внезапным резким похолоданием, так как по значениям $\delta^{18}\text{O}$ в сингенетических жильных льдах этого не зафиксировано. Природа этой аномалии, по нашему мнению, та же, что и у пластов в Гыде, – это результат последовательного изотопного фракционирования при промерзании отложений и сегрегационном формировании текстурообразующих льдов.

Полученное автором в ходе эксперимента двукратное превышение эффекта криогенного фракционирования в результате всего лишь двух-четырех циклов промерзания–протаивания позволяет предположить, что в природе в результате многих сотен (а иногда и тысяч) повторяющихся циклов промерзания–протаивания при конжеляционном, инфильтрационном или сегрегационном льдообразовании в замкнутом объеме деятельного слоя или внутримерзлотного талика такой эффект фракционирования может составить десять и более промилле по кислороду. Фракционирование особенно отчетливо проявляется при медленном длительном охлаждении в условиях относительно высоких отрицательных температур промерзающей водонасыщенной толщи. Поэтому изменение изотопного состава пластовых или текстурообразующих льдов в одном и том же разрезе на 3–4 ‰ и даже на 10–15 ‰ можно, конечно, объяснить и образованием их из первоначально изотопически различающихся “легких” и “тяжелых” вод, а можно и, как правило, нужно связывать с эффектом последовательного криогенного фракционирования при промерзании замкнутого талика.

Задачей дальнейших исследований нам видится выполнение аналогичных экспериментов в воде более легкого изотопного состава, сильнозасоленной воде и воде с переменной скоростью промерзания.

ВЫВОДЫ

В результате выполненных экспериментальных работ по изучению изотопного фракционирования при конжеляционном льдообразовании установлено следующее.

1. Формирующийся лед всегда изотопически тяжелее исходной воды не менее чем на 1–3 ‰ по кислороду.

2. В результате изотопного фракционирования при промораживании замкнутого объема воды даже в простом эксперименте достаточно легко достигается разница значений $\delta^{18}\text{O}$ льда и воды в 4 ‰.

3. Изменение изотопного состава пластовых или текстурообразующих льдов в одном и том же разрезе на 3–4 ‰ и даже на 10–15 ‰, как правило, связано с эффектом последовательного криогенного фракционирования при промерзании замкнутого талика.

Работа выполнена при частичном финансировании РФФИ (проект 08-05-01068) и Федерального агентства по науке и инновациям (госконтракт 02.740.11.0337).

Литература

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

Arnason B. Equilibrium constant for the fractionation of deuterium between ice and water // J. Phys. Chem., 1969, vol. 73, No. 10, p. 3491–3494.

Lacelle D. On the $\delta^{18}\text{O}$, δD and D-excess relations in meteoric precipitation and during equilibrium freezing: theoretical approach and field examples // Permafrost and Periglacial Processes, 2011, vol. 22, No. 1, p. 13–25.

Lee J., Feng X., Faiia A.M. et al. Isotopic evolution of a seasonal snowcover and its melt by isotopic exchange between liquid water and ice // Chem. Geol., 2010, vol. 270, iss. 1–4, p. 126–134.

Lehmann M., Siegenthaler U. Equilibrium oxygen- and hydrogen-isotope fractionation between ice and water // J. Glaciol., 1991, vol. 37, No. 125, p. 23–26.

Maekawa T. Experimental study on isotopic fractionation in water during gas hydrate formation // Geochem. J., 2004, vol. 38, No. 2, p. 129–138.

O'Neil J.R. Hydrogen and oxygen isotope fractionation between ice and water // J. Phys. Chem., 1968, vol. 72, iss. 10, p. 3683–3684.

Posey J.C., Smith H.A. The equilibrium distribution of light and heavy waters in a freezing mixture // J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, No. 3, p. 555–557.

Stewart M.K. Hydrogen and oxygen isotope fractionation during crystallization of mirabilite and ice // Geochimica et Cosmochimica Acta, 1974, vol. 38, iss. 1, p. 167–172.

Weston Jr.R.E. Hydrogen isotope fractionation between ice and water // Geochimica et Cosmochimica Acta, 1955, vol. 8, iss. 5–6, p. 281–284.

*Поступила в редакцию
6 декабря 2010 г.*