

СВОЙСТВА МЕРЗЛЫХ ПОРОД И ЛЬДА

УДК 551.345.2

DOI: 10.21782/KZ1560-7496-2019-5(27-34)

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ РАЗЛИЧНЫХ КАТЕГОРИЙ ВОДЫ
В ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ГРУНТАХВ.В. Рогов¹⁻³, Ю.К. Васильчук^{1,3}, Н.А. Буданцева¹¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, 1, Россия; rogovvic@mail.ru²Институт криосферы Земли, Тюменский НЦ СО РАН, 625000, Тюмень, ул. Малыгина, 86, Россия³Тюменский государственный университет, 625003, Тюмень, ул. Володарского, 6, Россия

Проведены лабораторные исследования изотопного состава воды в составе тонкодисперсных грунтов. Установлено, что при взаимодействии воды с грунтами происходит фракционирование изотопов ¹⁶O, ¹⁸O, H, ²H, которое зависит от состава и свойств грунта, при этом изотопный состав связанной воды более легкий, чем свободной.

Стабильные изотопы воды, изотопное фракционирование, категории воды, сегрегационный лед

THE ISOTOPIC COMPOSITION OF DIFFERENT WATER CATEGORIES
IN FINE-DISPERSED GROUNDV. V. Rogov¹⁻³, Yu. K. Vasil'chuk^{1,3}, N. A. Budantseva¹¹ Lomonosov Moscow State University, 1, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia; rogovvic@mail.ru² Earth Cryosphere Institute, Tyumen Scientific Centre SB RAS, 86, Malygina str., Tyumen, 625000, Russia³ Tyumen State University, 6, Volodarskogo str., Tyumen, 625003, Russia

Results obtained from the laboratory research of isotope composition of water occluded in fine-dispersed ground have revealed that water-soil interaction processes are accompanied by ¹⁶O, ¹⁸O, H, ²H-isotope fractionation depending on the soil's structure and properties, with the isotopic composition of bound water being lighter, as compared to free water.

Stable isotopes of water, isotope fractionation, water categories, segregated ice

ВВЕДЕНИЕ И ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Значительный интерес к изотопному составу подземных льдов возник прежде всего в связи с успешным использованием изотопных данных ледниковых кернов в палеоклиматических реконструкциях. На основе принципа формирования ледниковых тел из твердых осадков изотопный состав таких льдов сопоставляется с климатическими условиями соответствующего периода [Екайкин, 2016]. Процессы формирования льда в грунтах и условия его сохранения имеют более сложный характер. Тем не менее большие успехи достигнуты в изучении полигонально-жильных льдов. Проблемы и достижения в этом направлении подробно изложены в монографиях Ю.К. Васильчука [1992, 2006, 2011]. Следует отметить, что успешные результаты были получены благодаря достаточно хорошо установленному механизму образования полигонально-жильных льдов, формируемых главным образом талой снеговой водой. Опубликованы также изотопные данные для других типов подземных льдов [Архангелов и др.,

1988; Васильчук, 1992; Михалев, 1996; Деревягин и др., 2013, 2016; Соломатин, 2013; Стрелецкая и др., 2013; Michel, 2011], механизмы формирования которых не всегда ясны (пластовые льды) или же они известны, но неизвестен изотопный состав воды, их формирующей (сегрегационные льды). Вместе с тем к интерпретации данных их изотопного состава обычно применяются те же принципы, что и для полигонально-жильного льда. Однако следует признать, что такой подход не всегда правомочен, поскольку в их формировании могут участвовать различные категории воды, для которых характерны специфические связи между молекулами воды и скелета грунта.

СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

Известно, что вода, находящаяся в грунтах, энергетически неоднородна, поэтому выделяются различные категории воды, различающиеся по природе, условиям образования, структуре, свой-

ствам и др. [Трофимов и др., 2005]. За почти столетнюю историю изучения этого феномена было предложено множество классификаций воды в грунтах, как несложных, так и достаточно подробных, однако согласно наиболее устоявшимся взглядам вода в грунтах относится к двум основным категориям: свободной и связанной [Злочевская, Королев, 1988]. К последней относят воду, находящуюся в непосредственной близости от минеральной поверхности частиц грунта и взаимодействующую с ними, что искажает структуру и свойства воды. В мерзлотоведении интерес к свойствам связанной воды возник благодаря ее большой роли в механизме формирования текстурообразующих льдов (льда-цемента и сегрегационного льда), который включает миграцию воды к фронту промерзания и последующее льдовыделение [Достовалов, Кудрявцев, 1967; Ершов, 2002].

В настоящее время накоплен определенный материал в исследовании изотопного состава текстурообразующих льдов, но их особенности интерпретируются по-разному. Так, в работах А.Ю. Деревягина с соавт. [2013, 2016] характер изотопного состава текстурообразующих льдов ледового комплекса на побережье объясняется их формированием за счет атмосферных осадков, различных по изотопному составу для разных климатических эпох. С этим можно согласиться, имея в виду сингенетическое накопление отложений ледового комплекса. Однако нельзя согласиться с выводами Ф. Майкла [Michel, 2011], который изменение изотопного состава сегрегационного льда в эпигенетически мерзлых озерных отложениях на глубине связывает с потеплением термического оптимума, время существования которого совпадает с возрастом озерных осадков, где исследовался указанный лед. В данном случае формирование сегрегационного льда обусловлено миграцией связанной воды, однако эта категория воды автором не учитывалась.

Исходя из теоретических представлений, изотопный состав связанной воды определяется процессами взаимодействия грунтовой воды и органического скелета, массопереносом и фазовыми переходами. Как известно, свойства связанной воды, находящейся под воздействием ионов, атомов и молекул, формирующих поверхность скелета грунта, отличаются от свойств свободной воды, что допускает возможность иного содержания в ней молекул, включающих тяжелые изотопы водорода и кислорода. Обзор литературы, посвященный изучению воды, связанной с дисперсными грунтами, приведенный в монографии Ю.А. Федорова [1999], показывает, что в подавляющем числе случаев рассматривается характеристика изотопного состава воды, входящей в состав кристаллических решеток различных минералов. Од-

нако такая вода не участвует в процессах миграции и льдообразовании, а исследования изотопного состава воды, мигрирующей при промерзании, отсутствуют, за небольшим исключением [Конищев и др., 2011]. В то же время для мерзлых толщ отмечено, что крупные ледяные шпильки в поясковой криогенной текстуре, формирующиеся при миграции воды, изотопически легче, чем льды в отложениях, их вмещающих. Для $\delta^{18}\text{O}$ эта разница составляла от 0.9 до 3.2 ‰, для значений $\delta^2\text{H}$ – от 7.8 до 28 ‰ [Деревягин и др., 2013]. Экспериментальные исследования мерзлых грунтов также показали, что мигрирующая вода в дисперсных средах может быть легче, чем вода исходная [Конищев и др., 2014], но эти данные единичны и требуют уточнения.

Теоретически связь грунтовой воды с поверхностью частиц грунта определяется силами ван-дер-ваальсового взаимодействия диполей воды с атомами и молекулами на поверхности этих частиц, а также возникновением водородных или ионных связей между некомпенсированными зарядами на их поверхности и ионами H^+ , OH^- , H_3O^+ , $^2\text{H}^+$, O^{2-}H^- , H_2 , $^2\text{HO}^+$, образующихся при диссоциации воды, что дает основание предполагать в ней как повышенное, так и пониженное содержание тяжелых изотопов [Голубев, 2000; Конищев и др., 2014]. Энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия изотопно тяжелых молекул воды с атомами и молекулами на поверхности минеральных частиц на 10 % больше, чем в случае изотопно легких 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 изотопно тяжелых молекул должно происходить в объеме свободной или слабосвязанной воды. Однако, при рассмотрении грунтовой воды в целом, вследствие относительно небольшого объема связанной воды этот эффект не является существенным для перераспределения изотопно тяжелых и изотопно легких молекул. Избирательность взаимодействия некомпенсированных зарядов на поверхности грунтовых частиц с образующимися при диссоциации воды ионами H^+ , OH^- , H_3O^+ , $^2\text{H}^+$, O^{2-}H^- , H_2 , $^2\text{HO}^+$ и обусловленные этим изменения изотопного состава связанной и свободной воды в общих чертах можно охарактеризовать различием степени диссоциации изотопно тяжелых и легких молекул и подвижности образовавшихся ионов и комплексов. Ионное произведение тяжелой воды почти на порядок меньше, чем обычной, а подвижность ее ионов и комплексов также ниже в несколько раз, поэтому взаимодействие ионов и комплексов легкой воды с некомпенсированными зарядами должно происходить много чаще и, соответствен-

но, более высоким должно быть их содержание в связанной воде. Однако и этот аспект перераспределения изотопно тяжелых и легких молекул воды, развивающегося при взаимодействии воды с грунтом, имеет весьма ограниченные масштабы также вследствие небольшого объема связанной воды.

Приведенные данные и рассуждения не дают однозначного ответа на вопрос о формировании изотопного состава разных категорий грунтовой воды, что и определило решение авторов выяснить результат происходящих процессов экспериментальным путем.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В экспериментах по определению изотопного состава грунтовой воды разных типов в качестве модельных грунтов использовались каолинит Просьяновского месторождения, суглинок Игарского подземелья и едомный суглинок из разреза Дуванный Яр на р. Колыме, а также образцы дисперсных грунтов районов Ямала и Гыдана, физико-химические свойства которых можно найти в литературе [Пчелинцев, 1964; Ершов, 1979; Васильчук, 2005; Бадю, 2018].

Аналитические определения изотопного состава воды и льда выполнялись в лаборатории геохимии стабильных изотопов географического факультета МГУ на масс-спектрометре Delta V со стандартной опцией газ-бенч. Для калибровки измерений использовались международные стандарты V-SMOW, SLAP, собственный лабораторный стандарт МГУ – снег ледника Гарабаша ($\delta^{18}\text{O} = -15.60\text{‰}$, $\delta^2\text{H} = -110.0\text{‰}$). Погрешность определений составила $\pm 0.6\text{‰}$ для $\delta^2\text{H}$ и $\pm 0.1\text{‰}$ для $\delta^{18}\text{O}$. Определения проводились Н.А. Буданцевой и Ю.Н. Чижовой под руководством Ю.К. Васильчука.

ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ РЕЗУЛЬТАТЫ

Поставленная задача прежде всего требует выделения грунтовой воды из образцов грунта и ее разделения по степени связности с поверхностью слагающих их частиц скелета. В настоящее время есть разные методы определения количества связанной воды в грунтах, но авторы не нашли в литературе метода отделения одной категории воды от другой и после долгих попыток пришли к простой, методически легко выполнимой процедуре. Согласно принятой методике, природные образцы грунта брали с естественной влажностью, экспериментальные образцы насыщали водой с известным для каждого эксперимента изотопным составом до полной влагоемкости. Затем грунт помещали в перфорированный металличе-

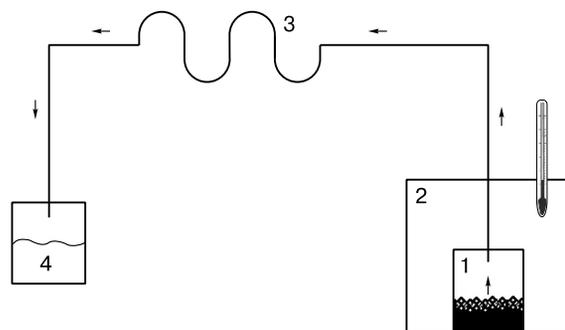


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

1 – сосуд с отжатым грунтом; 2 – термостат; 3 – конденсатор; 4 – сосуд с конденсатом пара. Стрелками показано движение пара.

ский стакан диаметром 48 мм и высотой 100 мм. Далее винтовым прессом под давлением около 10 кг/см^2 из образцов выжимали часть воды до остаточной влажности, приблизительно равной максимальной молекулярной влагоемкости. Выжатая часть воды была принята условно как “свободная” и направлялась на измерение изотопного состава. Оставшуюся в образце воду извлекали испарением при температуре 150 °C , для чего образец помещали в замкнутую герметичную систему из двух сосудов, соединенных шлангом (рис. 1). Сосуд с образцом помещали в термостат, где из него испарялась вода, а образующийся пар шел через спиральную трубку-конденсатор в другой сосуд (вне шкафа), где конденсировался, и этот конденсат шел на анализ изотопов. Время до полного высушивания образцов составляло около 12 ч. При этом принятое разделение воды в грунте на два объема – “свободную” и “связанную” воду (далее без кавычек) достаточно условно, но такая система позволила получить необходимые объемы воды для изотопного анализа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты представлены в таблицах и на рисунках.

Данные по эксперименту с сухим порошком каолина, образцы которого насыщали московской водопроводной водой, приведены в табл. 1 и на рис. 2, а. Для первых пяти опытов каждый раз определяли изотопный состав исходной воды, но когда выяснилось, что он меняется мало, измеряли лишь опытные образцы. Из данных следует, что в ходе опыта произошла значительная дифференциация по изотопному составу типов воды, причем свободная вода оказалась “тяжелее”, а связанная “легче” исходной.

Сопоставление с глобальной линией метеорных вод (ГЛМВ) показывает, что значения изо-

Таблица 1. Содержание тяжелых изотопов в образцах каолина с водопроводной водой

№ п/п	Номер опыта	Категория воды	$\delta^{18}\text{O}$, ‰	$\delta^2\text{H}$, ‰	d, ‰	W_3 , %	W_0 , %
1	1	Исходная	-10.54	-74.1	10.22		
2		Свободная	-9.58	-72.7	3.94	70	38.5
3		Связанная	-15.45	-92.7	30.9		
4	2	Исходная	-10.54	-68.5	15.82		
5		Свободная	-9.53	-67.1	9.14	70	33.0
6		Связанная	-13.76	-89.8	20.28		
7	3	Исходная	-10.59	-71.3	13.42		
8		Свободная	-10.02	-66.4	13.76	70	37.1
9		Связанная	-13.48	-73.0	34.84		
10	4	Исходная	-10.01	-70.6	9.48		
11		Свободная	-8.02	-59.3	4.86	70	38.1
12		Связанная	-13.56	-87.7	20.78		
13	5	Исходная	-10.54	-68.5	15.82		
14		Свободная	-9.45	-63.2	12.40	70	43.2
15		Связанная	-12.89	-90.9	12.22		
16		Исходная	-11.53	-80.3	11.40		
17	6	Свободная	-9.72	-77.5	0.26	70	40.2
18		Связанная	-16.26	-113.9	16.18		
19	7	Свободная	-9.46	-77.8	-2.12	70	29.1
20		Связанная	-11.39	-91.1	0.02		
21	8	Свободная	-9.94	-78.2	1.32	70	35.5
22		Связанная	-14.78	-103.1	15.40		
23	9	Свободная	-9.84	-79.2	-0.48	70	40.2
24		Связанная	-12.80	-87.3	15.10		
25	10	Свободная	-10.25	-78.2	3.80	70	38.2
26		Связанная	-10.97	-84.8	2.96		

Примечание. W_3 – заданная влажность, %; W_0 – влажность образца после отжатия, %; d – дейтериевый эксцесс, ‰.

топного состава исходной и свободной воды расположены вблизи ГЛМВ, однако большинство значений свободной воды лежит ниже линии, а связанной – выше.

Данные по эксперименту с таким же каолином, образцы которого насыщались дистиллированной водой и в котором также произошла дифференциация по изотопному составу на более “тяжелую” свободную и более “легкую” связанную (за небольшим исключением), приведены в табл. 2 и на рис. 2, б.

Опыт с дистиллированной водой показал, что и в этом случае связанная вода значительно изотопически “легче” свободной. Однако распределение значений изотопного состава относительно ГЛМВ менее четкое, чем в первом эксперименте. Это, скорее всего, указывает на то, что исходная вода характеризуется измененным изотопным составом (по сравнению с водопроводной водой) в результате процесса дистилляции.

Данные по эксперименту с растертыми в порошок образцами едомного суглинка и озерного игарского суглинка приведены в табл. 3 и на рис. 3. Здесь наблюдается та же разница в изотопном составе свободной и связанной воды, но для едомного суглинка эта разница наиболее велика среди всех проанализированных образцов, т. е. свободная вода была наиболее “тяжелой”, а связанная наиболее “легкой” относительно исходной по сравнению с другими грунтами.

В эксперименте с этими грунтами отмечен большой разброс значений изотопного состава относительно исходной воды, при этом практически все значения лежат ниже ГЛМВ. Различия в изотопном составе между исследуемыми грунтами заметны в том, что значения для связанной воды по кислороду и водороду в едомном суглинке значительно “легче”, чем в игарском. Вероятно, причину

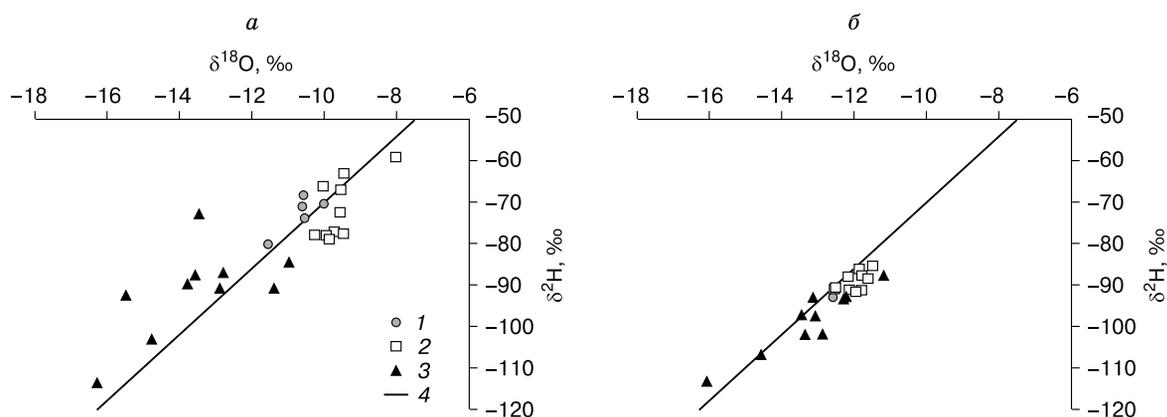


Рис. 2. Соотношение значений изотопов $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ свободной и связанной воды в образцах каолина с водопроводной (а) и дистиллированной (б) водой.

1 – исходная вода; 2 – свободная вода; 3 – связанная вода; 4 – глобальная линия метеорных вод (ГЛМВ).

Таблица 2. Содержание тяжелых изотопов в образцах каолина с дистиллированной водой

№ п/п	Номер опыта	Категория воды	$\delta^{18}\text{O}$, ‰	$\delta^2\text{H}$, ‰	d, ‰	W_3 , %	W_0 , %
1	1	Исходная	-12.55	-92.9	-24.1		
2		Свободная	-12.11	-91.2	5.7	70	37.5
3		Связанная	-16.06	-113.5	15.0		
4	2	Свободная	-12.51	-91.0	9.08	70	38.9
5		Связанная	-11.15	-87.7	1.5		
6	3	Свободная	-12.16	-88.3	8.98	70	39.9
7		Связанная	-13.45	-97.2	10.4		
8	4	Свободная	-11.85	-86.2	8.6	70	37.9
9		Связанная	-12.29	-93.4	4.92		
10	5	Свободная	-11.79	-91.3	3.02	70	40.1
11		Связанная	-14.56	-106.9	9.6		
12	6	Свободная	-11.77	-87.9	6.26	70	37.9
13		Связанная	-12.18	-92.7	4.74		
14	7	Свободная	-11.88	-91.7	3.34	70	38.1
15		Связанная	-13.34	-102.0	4.7		
16	8	Свободная	-12.49	-90.7	9.22	70	38.9
17		Связанная	-13.06	-97.5	6.98		
18	9	Свободная	-11.48	-85.5	6.34	70	39.7
19		Связанная	-13.08	-92.9	11.7		
20	10	Свободная	-11.60	-88.6	4.2	70	38.7
21		Связанная	-12.88	-102.0	1.04		

этого следует искать в особых свойствах едомного суглинка.

Данные по эксперименту с образцами природных грунтов с их естественной влажностью приведены в табл. 4 и на рис. 4. Здесь наблюдается та же закономерность с изотопным составом свободной и связанной воды, несмотря на разные области значений изотопов воды для разных грунтов. В большинстве случаев связанная вода на не-

Таблица 3. Содержание тяжелых изотопов в образцах едомного и игарского суглинок

№ п/п	Номер опыта	Категория воды	$\delta^{18}\text{O}$, ‰	$\delta^2\text{H}$, ‰	d, ‰	W_3 , %	W_0 , %
<i>Суглинок едомный</i>							
1		Исходная	-11.63	-79.9	13.14		
2	1	Свободная	-11.28	-82.0	8.24	40	21.3
3		Связанная	-14.30	-	-		
4	2	Свободная	-9.12	-79.6	-6.64	40	18.6
5		Связанная	-10.90	-91.1	-3.9		
6	3	Свободная	-9.40	-80.3	-5.1	37	13.1
7		Связанная	-14.63	-95.3	21.74		
8	4	Свободная	-8.79	-73.6	-3.28	37	17.1
9		Связанная	-13.32	-99.2	7.36		
10	5	Свободная	-8.53	-73.3	-5.06	37	18.3
11		Связанная	-11.38	-89.7	1.34		
<i>Суглинок игарский</i>							
12		Исходная	-10.94	-74.0	13.52		
13	6	Свободная	-9.11	-76.1	-3.22	65	38.4
14		Связанная	-9.78	-81.3	-3.06		
15	7	Свободная	-8.76	-69.1	0.98	65	41.8
16		Связанная	-10.12	-85.9	-4.94		
17	8	Свободная	-8.93	-73.3	-1.86	65	37.5
18		Связанная	-11.30	-87.3	3.10		
19	9	Свободная	-8.96	-71.9	-0.22	65	38.1
20		Связанная	-11.42	-82.4	8.96		
21	10	Свободная	-9.37	-74.0	0.96	65	37.9
22		Связанная	-11.94	-89.7	5.82		

сколько промилле по $\delta^{18}\text{O}$ легче, чем свободная вода. Различия в значениях $\delta^2\text{H}$ между свободной и связанной водой больше варьируют (до 25 ‰), что может отражать различную степень изотопного фракционирования в ходе взаимодействия воды с грунтом.

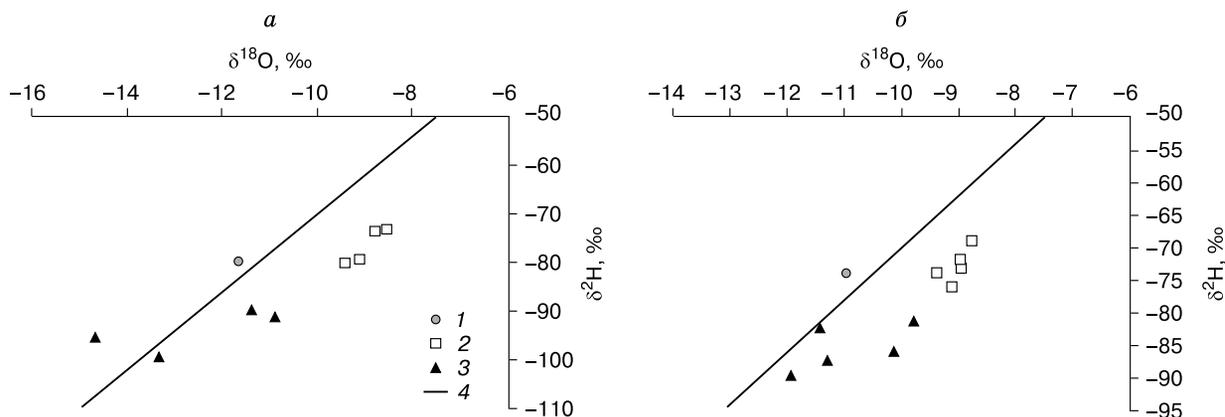


Рис. 3. Соотношение значений изотопов $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ свободной и связанной воды в образцах едомного (а) и игарского (б) суглинок.

Усл. обозн. см. на рис. 2.

Таблица 4. Содержание тяжелых изотопов в образцах природных грунтов

№ п/п	Номер опыта	Категория воды	$\delta^{18}\text{O}$, ‰	$\delta^2\text{H}$, ‰	d, ‰	$W_{\text{и}}$, %	$W_{\text{о}}$, %
<i>Бованенково, ГП-1, 4-й карьер, глубина 1.8 м, пылеватый суглинок</i>							
1	1	Свободная	-12.12	-85.13	11.83	27.7	9.5
2		Связанная	-12.56	-93.45	7.03		
3	2	Свободная	-11.77	-82.97	11.19	33.2	10.1
4		Связанная	-10.36	-86.98	-4.10		
5	3	Свободная	-12.56	-85.13	12.15	29.4	9.2
6		Связанная	-15.51	-106.09	17.99		
7	4	Свободная	-12.39	-80.51	18.61	32.7	9.7
8		Связанная	-13.46	-94.69	12.99		
9	5	Свободная	-12.23	-88.52	9.32	29.7	8.5
10		Связанная	-13.84	-93.76	16.96		
<i>Бованенково, ДКС ГП-1, глубина 1.0 м, супесь пылеватая</i>							
11	6	Свободная	-10.45	-69.10	14.90	19.9	7.8
12		Связанная	-11.64	-88.52	4.60		
13	7	Свободная	-8.28	-72.80	-6.56	21.7	7.9
14		Связанная	-11.42	-79.89	11.47		
15	8	Свободная	-12.10	-85.13	11.67	24.3	7.3
16		Связанная	-12.26	-86.05	12.03		
17	9	Свободная	-12.25	-90.68	7.32	20.5	6.8
18		Связанная	-12.73	-93.45	8.39		
19	10	Свободная	-11.87	-92.22	2.74	21.0	7.0
20		Связанная	-12.38	-95.61	3.43		
21	11	Свободная	-11.50	-94.38	-2.38	21.8	7.1
22		Связанная	-12.66	-106.9	-4.81		
<i>Бованенково ГП-1, бугор Сяха на высоте 2.6 м, пылеватый суглинок</i>							
23	12	Свободная	-6.70	-84.82	-31.22	25.5	8.1
24		Связанная	-6.84	-88.83	-34.11		
25	13	Свободная	-8.81	-	-	24.5	7.9
26		Связанная	-10.14	-104.86	-23.74		
<i>Гыдан, мыс Каменный, месторождение Песчаное, пылеватый суглинок</i>							
27	14	Свободная	-17.80	-127.88	14.52	22.3	8.3
28		Связанная	-20.42	-146.99	16.37		
29	15	Свободная	-17.82	-129.09	13.47	25.2	8.4
30		Связанная	-20.51	-152.14	11.94		
31	16	Свободная	-16.36	-127.88	3.0	23.1	8.1
32		Связанная	-18.88	-143.65	7.39		
33	17	Свободная	-17.13	-124.54	12.5	22.1	7.9
34		Связанная	-17.50	-131.22	8.78		
35	18	Свободная	-15.48	-108.17	15.67	24.1	8.0
36		Связанная	-15.18	-112.72	8.72		
37	19	Свободная	-15.03	-109.68	10.56	23.2	7.8
38		Связанная	-15.10	-106.95	13.85		

Примечание. $W_{\text{и}}$ – исходная влажность, %; $W_{\text{о}}$ – влажность образца после отжатия, %; d – дейтериевый эксцесс, ‰.

Самое простое объяснение полученной разницы в изотопном составе двух категорий воды: более легкие по изотопному составу молекулы воды имеют преимущество в формировании связанной воды, так как они быстрее захватываются силовым полем дисперсных частиц грунта.

Анализ дейтериевого эксцесса (d) показывает более сложную картину. Для опытов с искусственными грунтами, насыщенными водопроводной водой с достаточно низким содержанием тяжелых изотопов (см. табл. 1, 3), заметно увеличение дейтериевого эксцесса (за исключением 12 % измерений) для связанной воды в сравнении со свободной, что говорит о более сильном фракционировании изотопов кислорода по сравнению с дейтерием в процессе взаимодействия молекул воды и грунта. В случае же использования дистиллированной воды во второй серии опытов (см. табл. 2), а также для природных грунтов (см. табл. 4) дейтериевый эксцесс был практически в равной степени как больше, так и меньше для связанной воды по сравнению со свободной. Причина такого поведения изотопов неясна, но, возможно, зависит от состава и строения грунтов. Очевидно, для установления более точной картины требуются дальнейшие исследования.

ВЫВОДЫ

1. Связанная вода “легче” (по данным экспериментов от 0.5 до 9.8 ‰ для $\delta^{18}\text{O}$ и от 1.3 до 29.4 ‰ для $\delta^2\text{H}$) по изотопному составу, чем свободная.

2. Дифференциация изотопов воды на объемы свободной и связанной воды не зависит от изотопного состава исходной воды, при этом существенно зависит от состава и генезиса грунта.

3. Как показали эксперименты, распределение значений тяжелых изотопов водорода и кислорода значительно отличается от глобальной линии метеорных вод. В связи с этим интерпретация изотопных данных подземных льдов, отличных по генезису от льдов атмосферного происхождения, для палеогеографических реконструкций должна вестись с учетом закономерностей внутригрунтовых преобразований изотопного состава воды.

Авторы выражают благодарность канд. геогр. наук Ю.Н. Чижовой за помощь в изотопных исследованиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 18-05-60272; 18-05-00376).

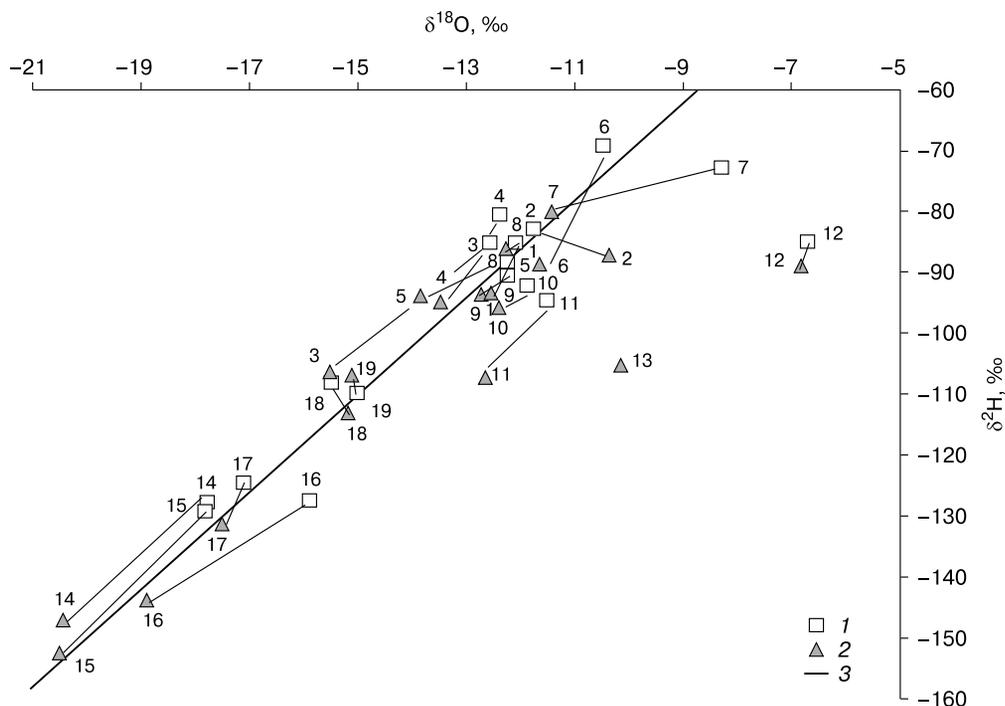


Рис. 4. Соотношение значений изотопов $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ свободной и связанной воды в образцах природных грунтов.

1 – свободная вода; 2 – связанная вода; 3 – ГЛМВ. Цифры у значков – номера опытов.

Литература

Архангелов А.А., Коняхин М.А., Михалев Д.В., Соломатин В.И., Вайкмяз Р.А. Изотопно-кислородный состав подземных льдов // Проблемы геокриологии. М., Наука, 1988, с. 152–158.

Бадю Ю.Б. Криогенная толща газоносных структур Ямала. М., Науч. мир, 2018, 230 с.

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.

Васильчук Ю.К. Гетерохронность и гетерогенность едомы Дуванного Яра // Докл. РАН, 2005, т. 402, № 1, с. 106–112.

Васильчук Ю.К. Повторно-жильные льды: гетероцикличность, гетерохронность, гетерогенность. 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.

Голубев В.Н. Структурное ледоведение. М., Изд-во Моск. ун-та, 2000, ч. 2, 88 с.

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

Деревягин А.Ю., Чижов А.Б., Майер Х., Опель Т. Сравнительный анализ изотопного состава повторно-жильных и текстурных льдов побережья моря Лаптевых // Криосфера Земли, 2016, т. XX, № 2, с. 15–24.

Достовалов Б.Н. Общее мерзлотоведение / Б.Н. Достовалов, В.А. Кудрявцев. М., Изд-во Моск. ун-та, 1967, 403 с.

Екайкин А.А. Стабильные изотопы воды в гляциологии и палеогеографии. СПб., ААНИИ, 2016, 62 с.

Ершов Э.Д. Влагоперенос и криогенные текстуры в дисперсных породах. М., Изд-во Моск. ун-та, 1979, 213 с.

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

Злочевская Р.И. Электроповерхностные явления в глинистых породах / Р.И. Злочевская, В.А. Королев. М., Изд-во Моск. ун-та, 1988, 177 с.

Коницев В.Н., Голубев В.Н., Рогов В.В., Сократов С.А., Токарев И.В. Экспериментальное исследование изотопного фракционирования воды в процессе сегрегационного льдообразования // Криосфера Земли, 2014, т. XVIII, № 3, с. 3–10.

Коницев В.Н., Рогов В.В., Голубев В.Н., Сократов С.А. Изотопный состав связанной воды и льдов мерзлых толщ // Материалы Четвертой конф. геокриологов России. М., Унив. книга, 2011, с. 71–74.

Михалев Д.В. Изотопно-кислородный анализ текстурообразующих льдов // Изотопно-кислородный состав подземных льдов. М., Изд-во Моск. ун-та, 1996, с. 38–82.

Пчелинцев А.М. Строение и механические свойства мерзлых грунтов. М., Наука, 1964, 258 с.

Соломатин В.И. Физика и география подземного оледенения. Новосибирск, Акад. изд-во "Гео", 2013, 346 с.

Стрелецкая И.Д., Васильев А.А., Облогов Г.Е., Матюхин А.Г. Изотопный состав подземных льдов Западного Ямала (Марре-Сале) // Лед и снег, 2013, № 2 (53), с. 83–92.

Трофимов В.Т. Грунтоведение / В.Т. Трофимов, В.А. Королев, Е.А. Вознесенский, Г.А. Голодковская, Ю.К. Васильчук, Р.С. Зиангиров. М., Изд-во Моск. ун-та, 2005, 1024 с.

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

Michel F.A. Isotope characterisation of ground ice in Northern Canada // *Permafrost and Periglacial Processes*, 2011, vol. 22, p. 3–12.

References

Arkhangelov A.A., Konyakhin M.A., Mikhalev D.V., Solomatin V.I., Vaikmyae R.A. Oxygen isotope composition of ground ice. In: *Problemy geokriologii* [Problems of geocryology]. Moscow, Nauka, 1988, p. 152–158 (in Russian).

Badu Yu.B. Kriogennaya tolshcha gazonosnykh struktur Yamala [Cryogenic strata of gas-bearing structures of Yamal]. Moscow, Nauchnyi Mir, 2018, 230 p. (in Russian).

Vasil'chuk Yu.K. Izotopno-kislородный состав подземных льдов (опыт палеогеокриологических реконструкций) [Oxygen Isotope Composition of Ground Ice (application to paleogeocryological reconstructions)]. Moscow, OTP RAN, MGU, PNIIS, 1992, vol. 1, 420 p.; vol. 2, 264 p. (in Russian).

Vasil'chuk Yu.K. Heterochroneity and heterogeneity of the Duvanny Yar edoma. *Doklady RAN. Earth Sciences*, 2005, vol. 402, No. 4, p. 568–573.

Vasil'chuk Yu.K. Povtorno-zhilnyie l'dy: getero-tsyklichnost, getero-khronnost, geterogenost [Ice Wedge: Heterocyclity, Heterogeneity, Heterochroneity]. Moscow, Moscow University Press, 2006, 404 p. (in Russian).

Vasil'chuk Yu.K. Experimental study of isotopic fractionation in water during congelation ice formation. *Kriosfera Zemli* [Earth's Cryosphere], 2011, vol. XV, No. 3, p. 51–55 (in Russian).

Golubev V.N. *Strukturnoe ledovedenie* [Structural Ice Science]. Moscow, Moscow University Press, 2000, pt. 2, 88 p. (in Russian).

Dereviagin A.Yu., Chizhov A.B., Meyer H., Opel T., Shirmeister L., Wetterich S. Isotopic composition of texture ices, Laptev Sea coast. *Kriosfera Zemli* [Earth's Cryosphere], 2013, vol. XVII, No. 3, p. 27–34 (in Russian).

Dereviagin A.Yu., Chizhov A.B., Meyer H., Opel T. Comparative analysis of the isotopic composition of ice wedges and texture ices at the Laptev Sea coast. *Earth's Cryosphere*, 2016, vol. XX, No. 2, p. 14–22.

Dostovalov B.N., Kudryavtsev V.A. *Obshchee merzlotovedenie* [General Permafrost Science]. Moscow, Moscow University Press, 1967, 403 p. (in Russian).

Ekaikin A.A. *Stabilnye izotopy vody v glyatsiologii i paleogeografi* [Stable Water Isotopes in Glaciology and Paleogeography]. St. Petersburg, AANII, 2016, 62 p. (in Russian).

Ershov E.D. *Vlagoperenos i kriogennye tekstury v dispersnykh porodakh* [Moisture Transfer and Cryogenic Textures in Dispersed Sediments]. Moscow, Moscow University Press, 1979, 213 p. (in Russian).

Ershov E.D. *Obshchaya geokriologia* [General Geocryology]. Moscow, Moscow University Press, 2002, 682 p. (in Russian).

Zlochevskaya R.I., Korolev V.A. *Elektropoverkhnostnye yavleniya v glinistykh porodakh* [Electrosurface Phenomena in Clay Rocks]. Moscow, Moscow University Press, 1988, 177 p. (in Russian).

Konishchev V.N., Golubev V.N., Rogov V.V., Sokratov S.A., Tokarev I.V. Experimental study of the isotopic fractionation of water in the process of ice segregation. *Earth's Cryosphere*, 2014, vol. XVIII, No. 3, p. 3–10.

Konishchev V.N., Rogov V.V., Golubev V.N., Sokratov S.A. Isotope composition of bound water and ice in permafrost. In: *Proceedings of the Fourth Russian Conference on Geocryology*, Moscow, Univ. kniga, 2011, p. 71–74 (in Russian).

Mikhalev D.V. Oxygen isotope composition of texture-forming ice. In: *Izotopno-kislородный состав подземных льдов* [Oxygen Isotope Composition of Ground Ice]. Moscow, Moscow University Press, 1996, p. 38–82 (in Russian).

Pchelintsev A.M. *Stroenie i mekhanicheskie svoistva merzlykh gruntov* [Structure and Physico-Mechanical Properties of Frozen soils]. Moscow, Nauka, 1964, 258 p. (in Russian).

Solomatin V.I. *Fizika i geografia podzemnogo olededeniya* [Physics and Geography of Underground Glaciation]. Novosibirsk, Academic Publishing House "Geo", 2013, 346 p. (in Russian).

Streletskaya I.D., Vasiliev A.A., Oblogov G.E., Matyukhin A.G. Isotopic composition of ground ice in Western Yamal (Marre-Sale). *Led i Sneg* [Ice and Snow], 2013, No. 2 (53), p. 83–92 (in Russian).

Trofimov V.T., Korolev V.A., Voznesensky E.A., Golodkovskaya G.A., Vasil'chuk Yu.K., Ziangirov R.S. *Gruntovedenie* [Soil Science]. Moscow, Moscow University Press, 2005, 1024 p. (in Russian).

Fedorov Yu.A. *Stabilnye izotopi i evolutsia gidrosferi* [Stable Isotopes and Evolution of the Hydrosphere]. Moscow, Istina, 1999, 369 p. (in Russian).

Michel F.A. Isotope characterisation of ground ice in Northern Canada. *Permafrost and Periglacial Processes*, 2011, vol. 22, p. 3–12.

*Поступила в редакцию 9 января 2019 г.,
после доработки – 18 апреля 2019 г.,
принята к публикации 30 мая 2019 г.*