УДК 551.42:[556.314+551.345.2]:551.324.2(98)

М. О. Лейбман, А. Ю. Лейн, Б. Г. Ванштейн

Геохимическая характеристика и изотопный состав атмосферной, поверхностной и подземной воды, снега и льда в Российской Арктике как индикаторы генезиса залежей пластовых льдов

Известно, что ископаемые пластовые льды обладают высоким информационным потенциалом. Однако криогеохимические данные не используются достаточно широко, чтобы восстановить прежние климатические и экологические условия, сохраняющиеся за счет иммобилизации атмосферной, поверхностной и грунтовой влаги (снег, лед, вода и испарение), захвата частиц осадка и органического вещества определенной эпохи. Исследования ископаемых залежей пластового льда представляют интерес из-за его уязвимости к глобальному потеплению, что приводит к возникновению опасных поверхностных процессов, таких как термокарст и термоденудация, выброс парниковых газов, поступление осадочного материала и пресной воды в арктический бассейн, а также поглощение кислорода и образование субоксидных осадков в прибрежной зоне.

Вопрос о генезисе и истории последующих преобразований ископаемых залежей пластового льда носит дискуссионный характер, что и определяет появление многочисленных публикаций в сборниках, посвященных вечной мерзлоте. Существующие гипотезы предполагают внутригрунтовое (инъекционное, сегрегационное или смешанное) (Данилов, 1989; Шполянская, 1999; Leibman, 1996; Leibman et. al., 2001, 2003; Lein et al., 2003; Mackay, 1971, 1989; Moorman et al., 1998; Rogov et al., 2003; Streletskaya, Leibman, 2003; Streletskaya et al., 2008), а также первично-поверхностное (путем захоронения ледникового льда) происхождение пластовых льдов (Каплянская, Тарноградский, 1976; Arkhangelov, Novgorodova, 1991; Belova et al., 2008; Kotov, 2005; Lokrantz et al., 2003; Manley et al., 2001; Murton, 2005; Соломатин, 1977; Karplyanskaya, Tarnogradsky, 1986).

Представления о генезисе пластовых льдов базируются, как правило, на стратиграфических данных, гораздо реже приводятся сведения о солевом, изотопном (кислород, водород) и микроэлементном составе льда. Преимущество геохимических методов заключается в их независимости от происхождения вмещающих залежи льда отложений. Эти методы позволяют выявить признаки внутригрунтового образования льда за счет механизмов миграции, внедрения или смешенных, которые не зависят от захоронения поверхностного льда. Наличие ледника не означает присутствие льда в разрезе. Контакт между вмещающими отложениями и подошвой ледника в случае таяния глетчерного льда может служить зоной повторного замораживания влаги, образующейся при таянии ледника, которая мигрирует в эту ослабленную зону. В этом случае залежи пластового льда будут обладать свойствами как атмосферной, так и внутригрунтовой исходной воды (Rampton, 1988; Moorman et al., 1998). В некоторых статьях описываются залежи пластового льда, образующиеся вследствие захоронения глетчерного льда, а также за счет грунтовых вод, что определяется ледниковой историей и мерзлотными процессами района (Michel, 1998; French, Harry, 1990).

В статье представлены данные по изотопам серы и углерода, а также по содержанию редкоземельных элементов (РЗЭ) в образцах расплава пластового льда, различных типов воды и многолетних мерзлых отложениях. Рассматриваются несколько ключевых участков в западной части Арктики (Баренцево-Карский регион) и Чукотском море (мыс Рогожный) (рис. 1). Ранее обсуждались ключевые участки в западной части Российской Арктики (Баренцево-Карский регион) (Голдфарб, Ежова, 1990; Leibman et al., 2001, 2003; Lein et al., 2003; Lokrantz et al., 2003; Manley et al., 2001; Vanshtein et al., 2003; Лейбман и др., 2000). Впервые представлены данные по побережьям Чукотского моря и арктических островов (Колгуев, Новая Земля и Свальбард).

Методы. Методика отбора образцов для аналитических исследований и их документации описаны в предыдущих работах авторов (Leibman et al., 2001, 2003, 2005).

Комплекс аналитических исследований включал: ионный и микроэлементный анализ РЗЭ, анализ изотопного состава кислорода, водорода, углерода и серы, а также анализ микробной активности в расплавах льда, анализ минерального и гранулометрического состава взвешенного материала во льду, анализ состава газовых включений во льду. Результаты этих исследований были представлены в публикациях М. О. Лейбман и соавт. (Leibman et al., 2001, 2003), А. Ю. Лейн и соавт. (Lein et al., 2003), Б. Г. Ванштейна и соавт. (Vanshtein et al., 2003). Рогожный участок на побережье Чукотского моря подробно описан в работе А. Н. Котова (Kotov, 2005). В пределах этого участка, как и на Югорском участке (Карское море), наблюдаются две залежи пластового льда. Исследовалась нижняя залежь пластового льда, которая сверху перекрыта морской глиной. Визуально этот лед несколько отличается ото льда на Югорском участке — в дополнение к глинистым включениям (Leibman et al., 2003) он содержит взвеси песка, а в остальном очень близок к наблюдаемому на других участках. Лед с ледника на Новой Земле (ледник Шокальского) подробно описан в работе М. О. Лейбман и соавт. (Leibman et al., 2005). В ней приведены результаты исследований ледникового льда, хотя были отобраны и другие образцы, содержащие воду. Образцы для аналитических исследований на Шпицбергене отбирались в двух местах: непосредственно на леднике Альдегонда и в долине Адвенталлен (коллекции Ханны Кристиансен из UNIS), где были отобраны образцы из потоков воды на склоне ледника, образовавшихся вследствие его разрушения.

Все образцы объемом 1–5 л были отобраны из обнаженных пластов льда титановым топором или пробоотборником с заглублением на 20 см внутрь передней открытой стенки льда, чтобы избежать отбора проб выветрившегося слоя. На участке урочище Шпиндлера (Карское море) отбирались пробы льда в период экспедиционных исследований 1998–2002 гг. Результаты аналитических исследований этого периода опубликованы в работах М. О. Лейбман и соавт. (Leibman et al., 2001, 2003, 2005), А. Ю. Лейн и соавт. (Лейн и др., 2000; Lein et al., 2003) и Б. Г. Ванштейна и

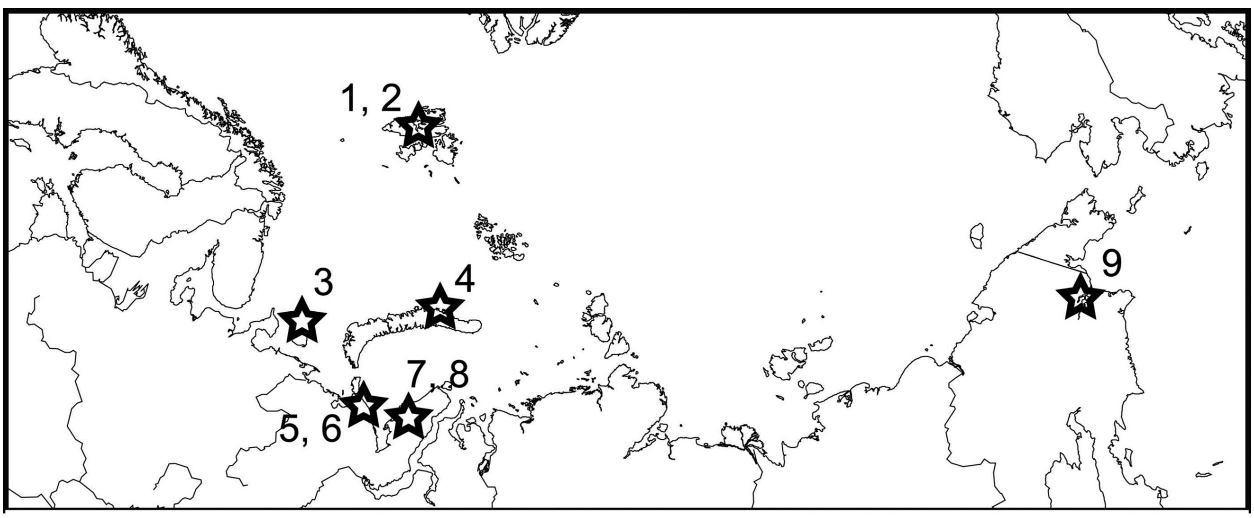

Рис. 1. Основные участки исследований. Баренцево-Карский регион: ледник Алдегонда (1) и долина Адвенталлен (2) на архипелаге Шпицберген; Саучиха (3) на о. Колгуев; Русская Гавань (4) на архипелаге Новая Земля; Первая Песчаная (5) и урочище Шпиндлера (6) на Югорском полуострове; Белуший Нос (7) и Се-Яха (8) на Ямальском полуострове; мыс Рогожный (9) на Чукотке

соавт. (Vanshtein et al., 2003). Результаты исследований на участке Югорский полуостров, Ямал и Чукотка были частично обсуждены в публикации М. О. Лейбман и соавт. (Leibman et al., 2005). Для сопоставления были отобраны образцы поверхностного снега и льда на островах Колгуев, Новая Земля и Шпицберген. В дополнение к более чем 100 образцам, ранее проанализированным на изотопный состав и опубликованным, было отобрано еще 52 образца, в частности: таблитчатый ископаемый лед на побережье Чукотки (участок Рогожного), поверхностный снег и лед с арктических островов (Колгуев, Новая Земля и Шпицберген), а также подземная вода (пинго) на Шпицбергене.

Аналитические исследования изотопов углерода и серы в расплавах льда выполнялись в Институте микробиологии РАН (Москва) с использованием двухлучевого масс-спектрометра MI-1201B (Электрон, Украина). Калибровочные смеси соответствовали международным образцам PDB (Craig, 1957) и CD (Гриненко, Гриненко, 1974). Значения $\delta^{34}S\text{-}SO_4^{-2}$ и $\delta^{13}C\text{-}C_{орг}$, представленные в статье, были рассчитаны как средние значения из пяти измерений для каждого образца. Изотопный состав органического углерода во взвешенном материале расплава льда определялся после фильтрации через фильтры FP-030/3. Органический углерод переводился в CO_2 при высокотемпературном горении в герметически закрытых ампулах Pyrex в присутствии CuO и $SnCl_2$ (Есиков, 1980). Давление в ампулах доводилось до конечного значения ртутной колонны 10^{-2} мм. Образцы разлагали в муфельной печи при температуре 500 °C в течение 18 часов. Серу сульфата-иона талой воды, полученную в виде осадка $BaSO_4$, переводили в диоксид серы в вакууме при 1150 °C в присутствии CuO и Fe (Есиков, 1980). Средняя погрешность измерения составляла ±0,2‰.

При определении содержания РЗЭ образцы льда в виде расплавов, предварительно отфильтрованных с использованием целлюлозных фильтров, далее исследовались на масс-спектрометре с индуктивной связанной плазмой (MS-ICP) PlasmaQuad 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 гидрооксидов 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 РЗЭ производства фирмы Matthew Johnson. Последний использован также для калибровки прибора. Аналитические измерения проводились при стандартных условиях, рекомендованных для данного типа анализаторов.

Систематика РЗЭ основана на близости химических свойств и их различиях в условиях земной коры и космоса. У разных авторов принимается двучленное или трехчленное деление группы РЗЭ. При двучленном делении выделяются цериевая группа, которая подразделяется на две подгруппы: а) La, Ce, Pr, Nd и б) Pm, Eu, Sm, (Gd), и иттриевая, которая также подразделяется на две подгруппы: а) Tb, Dy, Ho, Er и 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 из Северной Америки, Европы и России (Heskin, Heskin, 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 содержаний 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 ЛРЗЭ. Такое распределение 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, больше или меньше 1±0,05 соответственно.

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

Полученные аналитические данные для различных типов льдов анализировались, что позволило выявить их схожесть и различие. Предварительные результаты этих исследований были опубликованы, как упоминалось выше, но здесь мы приводим обобщенную окончательную обработку полученных аналитических данных, подтверждающую необходимость использования криогеохимических методов для решения вопроса генезиса залежей подземных льдов.

Результаты и обсуждение. В основу обобщения полученных данных положено представление о том, что погребенные поверхностные льды должны содержать следы атмосферной воды, а наблюдаемые в них включения являются либо эоловыми, либо, в случае ледникового льда, нижележащими (подстилающими) слоями. Залежи внутригрунтового льда, образующиеся при промерзании влажных осадков, должны проявлять физико-химические свойства грунтовых вод (Данилов, 1989; Шполянская, 1999; Шполянская, Стрелецкая, 2004; Шполянская и др., 2007; Streletskaya, Leibman, 2003; Streletskaya et al., 2008), а содержащиеся в них включения взвешенного материала — соответствовать отложениям, через которые просачивается вода.

Рассматриваемые аналитические данные представлены в табл. 1–7, каждая из которых характеризует конкретный участок: результаты исследований залежей пластового льда Югорского полуострова (табл. 1, 6, 7), Ямальского полуострова в районе метеостанции Марре-Сале (табл. 2), участка Рогожного на побережье Чукотки (табл. 3), участки на морских островах Колгуев и Новая Земля в Баренцевом море, где исследовались образцы снега и льда из прибрежной зоны, а также образцы льда и воды с ледника о. Шпицберген.

Изотопный состав серы и углерода. Обобщенные и исходные результаты по изотопному составу серы и углерода в ископаемых залежах пластового льда, во льду ледников, в атмосферных осадках, в снежном покрове и различных типах вод представлены на рис. 2 и 3.

Как видно из рис. 2, диапазон $\delta^{34}S$ в сульфат-ионе в грунтовых водах и атмосферных осадках частично перекрывается. Интерпретация этих данных неоднозначна. С уверенностью можно сказать о присутствии морского сульфата в случае относительно «тяжелого» изотопного состава. Изотопный состав органического углерода зависит от состава включений, представленных рыхлыми отложениями. В то же время в поверхностных льдах на изотопный состав углерода может влиять наличие живых форм на снегу, таких как водоросли, в дополнение к присутствию аэрозолей и эоловым образованиям. Изотопный состав органического углерода морской матрицы отличается от континентальной на 5–10‰ (см. рис. 3).

По морфотекстурным характеристикам было выделено четыре типа льда (Leibman et al., 2003; Rogov et al., 2003): стекловидный, пузырчатый,

Таблица 1

Изотопный состав расплава льда на двух участках Югорского полуострова

	Объект	Участок					
		Урочище Шпиндлера			Первая Песчаная		
		Взвесь, г/л	δ³⁴S, ‰	δ¹³C, ‰	Взвесь, г/л	δ³⁴S, ‰	δ¹³C, ‰
Вмещающие отложения	Перекрывающие отложения	–	(–1,8…6,3) 1,5*	(–23,9...–28,9) 25,8*	–	–	–25
	Подстилающие отложения deposits	–	–	–27,2	–	–	–
Залежи пластового льда	Взвеси во льду	–	(–2,9…–1,8) –0,69*	–	–	–	–
	Расплав льда с глинистыми взвесями (>5 г/л взвеси)	(1,2…7,8) 4*	(7,7…13,3) 11*	(–22,1…–26,0) –25,0*	13,3	11	(–24,0…–26,9) –25,0*
	Расплав льда с гравийными включениями	–	(4,8…10,2) 8,2*	(–25,1…–26,8) –25,8*	–	–	–
	Расплав льда со взвесями (<5 г/л взвеси)	2,5	6,8	(–24,8…–26,5) –25,5*	0,69	12	(–22,2…–27,7) –25,0*

Примечание. * — показаны средние значения.

Таблица 2

Изотопный состав расплава льда на двух участках полуострова Ямал

	Объект	Участок					
		Белуший Нос			Се-Яха		
		Взвеси, г/л	δ³⁴S, ‰	δ¹³C, ‰	Взвеси, г/л	δ³⁴S, ‰	δ¹³C, ‰
Залежи пластового льда	Взвеси во льду	–	–	–25,2	–	–	–
	Расплав льда с глинистыми взвесями (>5 г/л взвеси)	(30,6…107) 57,9*	(6,7…7,1) 6,8*	(–22,7…–26,1) –24,0*	(12,4…107) 50,62*	(4,7…13,4) 10,3*	(–25,5…–27,3) -26,2*
	Расплав льда с гравийными включениями	–	–	–	–	–	–
	Расплав льда со взвесями (<5 г/л взвеси)	3,27	6,1	(–24,7…–25,4) –25,0*	(0,005…1,83) 0,56*	(9,2…12,7) 10,9*	(–21,0…–27,0) –25,2*

Примечание. * — показаны средние значения.

Таблица 3

Изотопный состав расплавов льда с участка мыс Рогожный (побережье Чукотки)

	Объект	Взвеси, г/л	δ³⁴S, ‰	δ¹³C, ‰
Залежи пластового льда	Расплав льда с глинистыми взвесями (>5 г/л взвеси)	(4,2...19,6) 11,6*	(15,8…17,3) 16,6*	(–25,0…–26,2) -25,5*
	Расплав льда со взвесями (<5 г/л взвеси)	(0,2…3,9) 1,8*	(13,7…16,0) 14,85*	(–22,3…–27,1) –25,7*

Примечание. * — показаны средние значения.

Таблица 4

Изотопный состав расплавов льда и снежника на арктических островах Колгуев и Новая Земля

	Участок	Остров Колгуев			Архипелаг Новая Земля		
		Саучиха			Ледник Шокальского		
	Объект	Взвеси, г/л	$\delta^{34}S$, ‰	$\delta^{13}C$, ‰	Взвеси, г/л	$\delta^{34}S$, ‰	$\delta^{13}C$, ‰
Поверхностные образования	Современный снежник	18	–3,5	–	–	–	–
	Древний (захороненный) снежник	(26…55) 40,5*	(–4,7...–5,4) –5,1*	(–27,3...–29,4) –28,4*	–	–	–
	Лед ледника без включений	–	–	–	(0,003…0,070) 0,020*	–	(–20,1...–23,5) –21,3*

Примечание. * — показаны средние значения.

Таблица 5

Изотопный состав ледникового льда и воды пинго с архипелага Шпицберген

	Участок	Ледник Альдегонда			Пинго долины Адвенталлен		
	Объект	Взвеси, г/л	$\delta^{34}S$, ‰	$\delta^{13}C$, ‰	Взвеси, г/л	$\delta^{34}S$, ‰	$\delta^{13}C$, ‰
Поверхностные образования	Ледниковый лед без взвеси	(0,04…0,07) 0,035*	(4,2…12,5) 9,6*	(–26,7...–29,6) –28,2*	–	–	–
	Ледниковый лед со взвесями	2	7,3	–24,1	–	–	–
Грунтовые воды	Вода пинго	–	–	–	0,015	19,2	(–26,0…–6,4) –26,2*
	Заледенелая вода пинго	–	–	–	(0,02...0,025) 0,023*	–4,2	(–25,8…–26,3) –26,1*

Примечание. * — показаны средние значения.

гравийный и слоистый. На рис. 2 и 3 представлен стекловидный лед, который наиболее интересен с точки зрения химического состава исходной воды, так как в нем отсутствуют какие-либо включения.

Сульфат-ион в ископаемых пластовых льдах. Анализ зависимости концентрации сульфат-ионов от количества взвешенного вещества во льду (см. табл. 1–5, рис. 4) показывает, что в образцах, содержащих минимальные количество литогенных включений (менее 2–4 г/л), концентрация сульфат-иона, как правило, очень низкая, менее 3 мг/л. Исключение составляют образцы с мыса Рогожный на Чукотке, где концентрация сульфат-ионов достигает 18 мг/л при низких значениях содержания литогенных включений (см. рис. 4). В целом следует отметить, что концентрация сульфат-иона в расплавах льда не зависит от содержания литогенных включений, за исключением образцов с участка урочища Шпиндлера, где концентрация сульфат-ионов возрастает из-за окисления сульфидов взвесей. Для Баренцево-Карского региона отсутствует какая-либо корреляция между концентрацией хлор-иона и сульфат-иона в расплавах льда (рис. 5), что свидетельствует о гетерогенном источнике этих двух ионов в вышеупомянутом регионе. Только для образцов расплавов льда с побережья Чукотки отмечается прямая корреляционная зависимость (см. рис. 5), что указывает на присутствие морской составляющей при образовании ископаемых залежей пластового льда на мысе Рогожный. Более высокая концентрация и более тяжелый изотопный состав сульфат-иона, особенно вблизи границы раздела пластового льда с подстилающей глиной, а также в шлировом льду, залегающем в глине ($\delta^{34}S$ = 17,3‰), также свидетельствуют в пользу морского происхождения этих пластовых ледяных тел, перекрытых ледяными отложениями. Последнее противоречит заключению А. Котова (Kotov, 2005) по аналитическим исследованиям

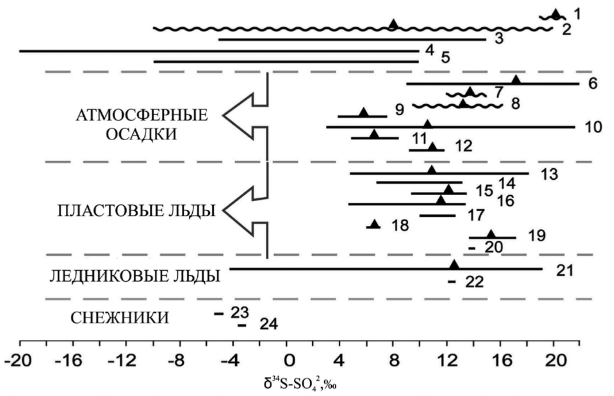

Рис. 2. Изотопный состав серы сульфат-иона в различных объектах окружающей среды: 1 — морская вода; 2 — морской аэрозоль; 3 — речная вода; 4 — грунтовые воды; 5 — почвы. Атмосферные осадки: 6 — Антарктида; 7 — Атлантический океан; 8 — Тихий океан; 9 — район Магадана; 10 — Сибирь; 11 — Якутия; 12 — Северная Земля. Пластовые льды: 13 — урочище Шпиндлера; 14 — чистый лед урочища Шпиндлера; 15 — Первая Песчаная; 16 — Се-Яха; 17 — чистый лед Се-Яха; 18 — Белуший Нос; 19 — Чукотка; 20 — чистый лед Чукотки. Ледниковые льды: 21 — Шпицберген; 22 — чистый лед Шпицбергена. Снежники: 23 — Колгуев древний; 24 — Колгуев современный. Треугольником показано среднее значение

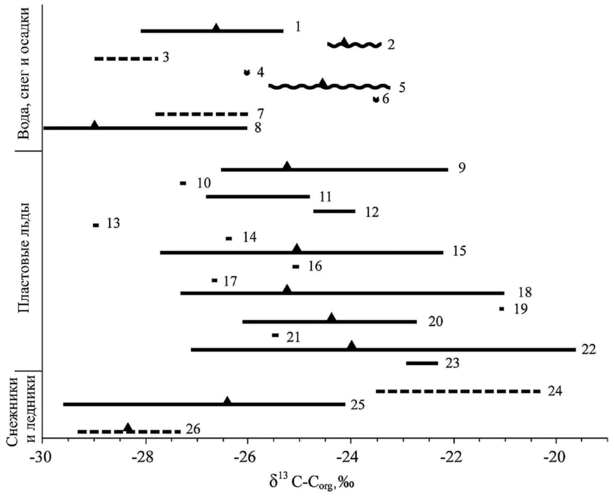

Рис. 3. Изотопный состав $C_{орг}$ в различных объектах окружающей среды: 1 — снег; 2 — морской лед; 3 — взвесь, Обь и Енисей; 4 — взвесь, Карское море; 5 — вода Баренцева моря; 6 — отложения Карского моря; 7 — эстуарные отложения Оби и Енисея; 8 — континентальные отложения; 9 — урочище Шпиндлера, верхний пласт льда; 10 — урочище Шпиндлера, оторфованный песок; 11 — урочище Шпиндлера, нижний пласт льда; 12 — урочище Шпиндлера, глина; 13 — урочище Шпиндлера, оторфованная глина; 14 — урочище Шпиндлера, чистый лед; 15 — Первая Песчаная, лед; 16 — Первая Песчаная, суглинок; 17 — Первая Песчаная, чистый лед; 18 — Се-Яха, лед; 19 — Се-Яха, чистый лед; 20 — Белуший Нос, лед; 21 — Белуший Нос, чистый лед; 22 — Чукотка, лед; 23 — Чукотка, чистый лед; 24 — Новая Земля, ледниковый лед; 25 — Шпицберген, ледниковый лед; 26 — Колгуев, снежник. Треугольником показано среднее значение

изотопного состава кислорода в расплавах льда о том, что горизонтальный ледяной слой на мысе Рогожный является результатом захоронения ледникового льда.

Органический углерод в осадках из ископаемых залежей пластового льда. Изотопный состав органического углерода включений, представленных осадочными отложениями, в ископаемых залежах пластового льда Баренцво-Карского региона довольно стабилен и на диаграмме изотопного состава углерода находится в области, характерной для морской воды и осадка, а не поверхностного снега и льда (см. рис. 3, табл. 1, 2). На побережье Чукотки, где лед максимально защищен от поверхностных источников влаги, изотопный состав органического углерода во включениях залежей пластового льда является самым тяжелым изотопом ^{13}C ($\delta^{13}C$ до −19‰), а в стекловидном льду с минимальным количеством включений его значения составляют –22,5‰ (см. табл. 3), что указывает на связь между льдом и перекрывающей глиной, и, как следствие, этот органический углерод имеет морское происхождение.

Сульфат-ион и органический углерод в поверхностном снеге и льду. Для аналитических исследований были отобраны образцы современных и древних погребенных снежников на острове Колгуев (Баренцево море), образцы мертвого льда с ледника Шокальского (Северный остров архипелага Новая Земля) (Leibman et al., 2005), образцы льда с ледника Альдегонда и вода из пинго (собранные Ханной Кристиансен) на Шпицбергене (см. рис. 4). Все три региона находятся в пределах континентальной прибрежной зоны, сложенной геологическими структурами континентального типа. Ближайшим к материку расположен остров Колгуев, где верхняя часть разреза представлена песчано-глинистыми четвертичными отложениями, в отличие от Новой Земли и Шпицбергена, представляющих собой районы складчато-глыбового строения, удаленные от материка. Острова Колгуев и Новая Земля находятся в южном регионе Европейского Арктического бассейна с интенсивной циклической деятельностью, а Шпицберген относится к его северной части. В зимний период два основных потока циклонов поставляют атмосферные осадки на Шпицберген — из Норвежского и Баренцева морей. На острове Колгуев зимние ветра приходят с северо-запада европейских и российских территорий, включая Кольский полуостров, где интенсивно развита горнодобывающая и металлургическая промышленность.

Как правило, включения в снежном покрове и ледниковых льдах представлены минеральными и органическими образованиями.

Снежный покров на острове Колгуев. Здесь были исследованы древний снежник, захороненный склоновыми осадками, и современный загрязненный снежник, залегающий в днище вторичного термоцирка в непосредственном контакте с древним. В современном снежнике концентрация сульфат-ионов максимальна и составляет 114,81 мг/л. При этом как в современном снежнике, так и в древнем концентрации сульфат-иона существенно выше по сравнению с залежами пластового льда (см. рис. 4). Как в современном снежнике, так и в древнем изотоп ^{34}S сульфат-иона имеет очень низкие значения (см. рис. 2) и составляет 3,5 и –5,4‰ соответственно (см. табл. 4). Такой изотопный состав объясняется высоким содержанием изотопно-легкого пирита во вмещающих осадочных породах и взвесях, что отмечалось нами при аналитических исследованиях различных типов льда и в суспензиях льда на участке урочища Шпиндлера (Lein et al., 2003). Полученные данные можно интерпретировать как окисление пирита с образованием сульфат-иона с легким изотопным составом серы в аэрозолях, которые транспортируются к снежнику, что приводит к обогащению последнего как сульфатом, так и легкими изотопами серы в нем. Высокие концентрации сульфата в современном снежнике по сравнению с древним, по всей видимости, связаны с дополнительным техногенным источником аэрозольного сульфата из горнодобывающего и обогатительного комбината Кольского полуострова. Сульфат аэрозолей в пределах рудного месторождения характеризуется средним значением изотопов серы, близким к 0‰ (данные А. Ю. Лейн). Его присутствие в изотопной матрице современного снежника приводит к изотопному утяжелению $\delta^{34}S$ по крайней мере на 1‰.

Содержание органического углерода в современном снежнике значительно меньше по сравнению с древним. В расплавах древнего снежника концентрации карбонат-иона в 10–40 раз выше по сравнению с пластовым льдом участка урочища Шпиндлера. Органический углерод взвеси из снежника имеет относительно легкий изотопный состав, характерный для органического углерода аэрозолей, поставляемых с континента.

Ледники Новой Земли. Содержание взвешенного материала из снежника и льда ледника Шокальского менее 0,1 г/л талой воды. Исключение составляет прослой полосчатого льда, который существенно обогащен взвешенным материалом, а также имеет высокое значение концентрации сульфат-иона (см. рис. 4), сопоставимой с концентрацией сульфата в пластовом льду участка урочища Шпиндлера.

Значения изотопа $\delta^{13}C$ органического углерода во взвешенном материале из снежника и льда изменяются от –21,1 до –23,5‰, что свидетельствует о минимальном участии континентального органического углерода при транспортировке аэрозолями, а также ограниченной растительностью в данном регионе, характеризующемся сильным оледенением.

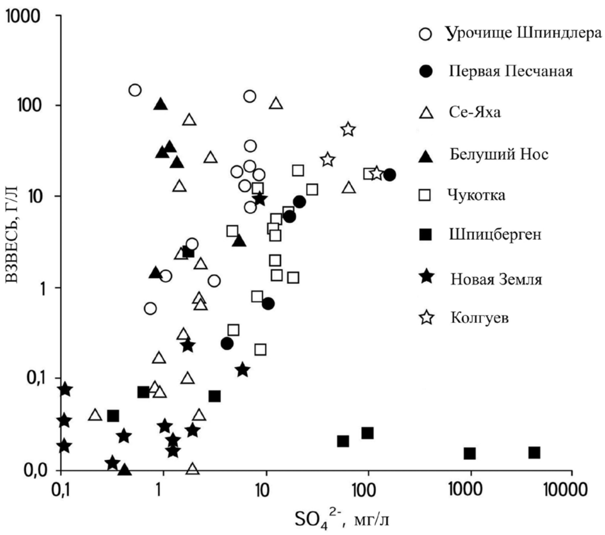

Рис. 4. Соотношение сульфат-иона и содержание взвеси в расплавах льда

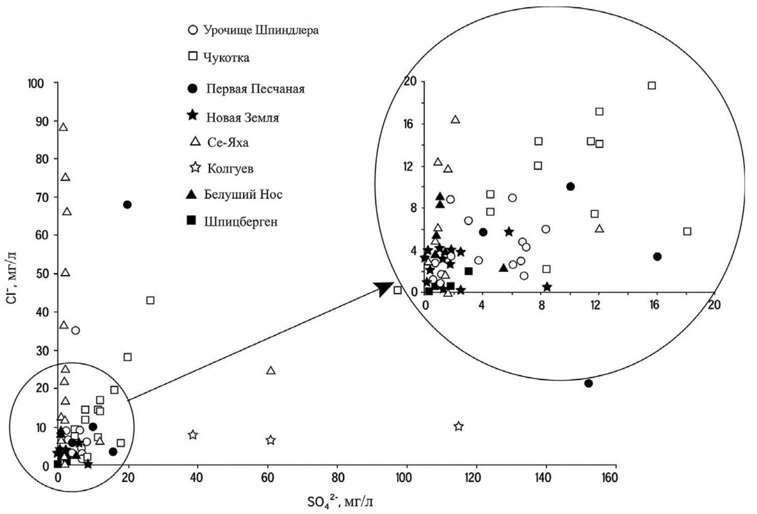

Рис. 5. Соотношение концентрации сульфат-иона и содержания хлора в расплавах льда

Таблица 6

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

Примечание. X — среднее значение; min — минимальные содержания; max — максимальные содержания; содержания для речной и морской воды приведены в мкг/л × 10^{-4} (Тейлор, Мак-Леннон, 1988); * — средние содержания РЗЭ (ppm) в сланцах из Северной Америки, Европы и Советского Союза (Heskin, Heskin, 1966).

Таблица 7

Средние значения общей минерализации, pH и коэффициентов нормализованных величин РЗЭ

Объект исследования		Минерализация (мг/л)	pH	Сумма ЛРЗЭ	Сумма ТРЗЭ	Кф	Ce/*Ce	Eu/*Eu
Пластовые льды	Полосчатый	22,19	6,75	0,86	1,02	1,18	0,72	1,47
		65,8	6,99	1,56	1,89	1,21	0,90	1,13
	Шлировый	4,76	–	0,27	0,68	2,53	1,08	1,79
		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	3,52	5,62	0,39	0,80	2,06	0,92	1,44
	Дождь	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. Кф — отношение суммы легких РЗЭ к тяжелым РЗЭ.

Ледники Шпицбергена. Все образцы льда с мертвого ледника Альдегонда, как правило, содержат очень мало взвешенного материала (см. табл. 5) и сульфат-иона. Близкие значения содержания взвеси отмечаются и в поверхностном слое снежного покрова на дрейфующих льдинах в Арктике (Шевченко и др., 2004). Исключение составляет один образец, где содержание взвешенного материала, представленного пелитовой фракцией, составляет 2,5 г/л.

Значения изотопа $\delta^{13}C$ органического углерода в стекловидном льду ледника с содержанием взвеси 0,014–0,07 г/л изменяются от –26,7 до –29,6‰, что указывает на континентальный источник взвеси (см. рис. 2, табл. 5). В образце с содержанием взвешенного материала 2,5 г/л изотопный состав ^{13}C утяжеляется за счет органического материала, поступающего из примыкающих к леднику склонов.

Редкоземельные элементы в залежах пластового льда урочища Шпиндлера. Статистические параметры распределения содержаний РЗЭ для расплавов различных фаций пластовых льдов и для атмосферных осадков приведены в табл. 6. Отмечается резкое обогащение исследуемых образцов всеми РЗЭ по отношению к морской воде (см. табл. 6). 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.

Максимальные содержания РЗЭ отмечаются в образцах снега. Дождевая вода по содержанию РЗЭ сопоставима с содержаниями РЗЭ как в снеге, так и в речной воде (см. табл. 6).

Среди расплавов льда повышенными абсолютными содержаниями РЗЭ и максимальными значениями общей минерализации отличается полосчатый лед (табл. 7). Минимальные содержания РЗЭ, близкие к содержаниям в речной воде, а для отдельных элементов и ниже, отмечаются в образцах шлирового льда (см. табл. 7).

Нормированные средние значения редкоземельных элементов, рассчитанные для сводной выборки расплавов пластового льда, приведены в табл. 7 и сопоставлены с морской и речной водой (см. рис. 6а). Для сводной выборки отмечается увеличение суммы нормированных значений тяжелых РЗЭ (1,03) относительно легких (0,63). При этом в исследуемых расплавах льда отсутствует отрицательная Ce-аномалия и наблюдается положительная Eu-аномалия (Eu/*Eu = 1,40). Распределение

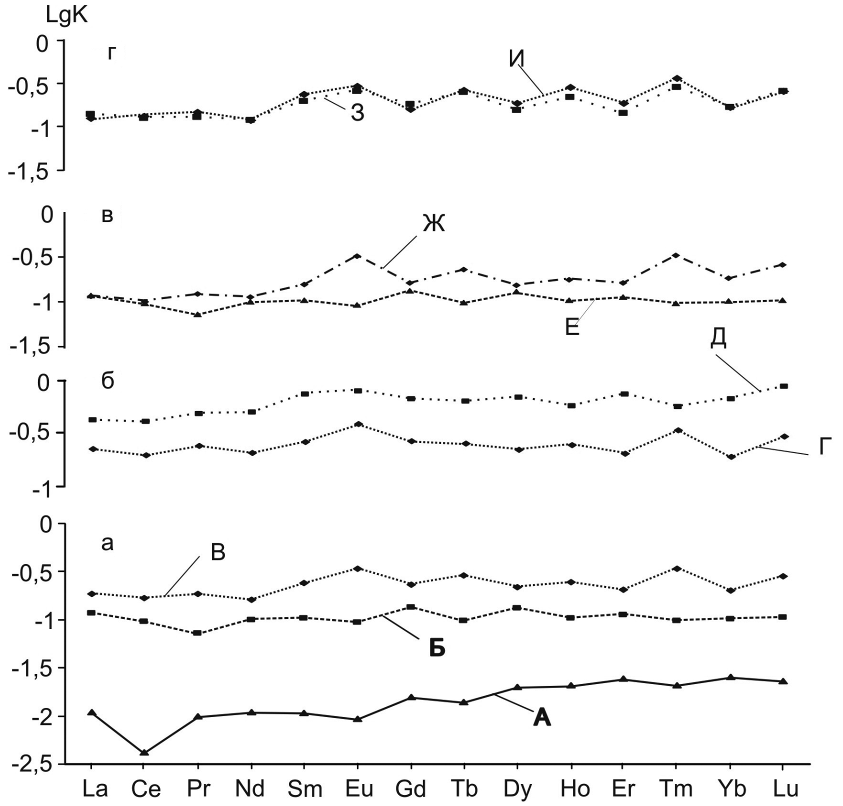

Рис. 6. Изменение относительной концентрации РЗЭ: а — в расплавах льда в целом (В), в речной (Б) и морской (А) воде; б — в расплавах полосчатого льда при содержании суммы ЛРЗЭ, равной 0,3562 (Г), и содержании суммы ЛРЗЭ, равной 0,6567 (Д); в — в расплавах шлирового льда при содержании суммы ЛРЗЭ, равной 0,2686 (Е), и содержании суммы ЛРЗЭ, равной 0,4527 (Ж); г — в расплавах пузырчатого (З) и стекловидного льда (И). LgK — логарифм нормированных значений, где К — отношение концентраций РЗЭ в анализируемом образце к его содержанию в сланце

нормированных значений редкоземельных элементов в расплавах анализируемых фаций льда приведено на рис. 6б, в, г.

Вследствие большого разброса значений абсолютных концентраций РЗЭ выборка полосчатого льда разбивается на две группы (см. табл. 6), характеризующиеся низкими (среднее 0,3562) и высокими (среднее 0,6567) значениями суммы содержаний легких РЗЭ (ЛРЗЭ), а также различными средними значениями общей минерализации (см. табл. 7).

Как для первой, так и для второй группы (см. табл. 7, рис. 6б) главные закономерности, отмеченные для сводной выборки, сохраняются — повышенные содержания РЗЭ относительно морской и речной воды, наличие положительной Eu-аномалии (Eu/*Eu = 1,47 и Eu/*Eu = 1,13), несколько увеличенное содержание суммы тяжелых РЗЭ, характеризуемое коэффициентом фракционирования (Кф = 1,18 и Кф = 1,21), а также практическое отсутствие отрицательной Ce-аномалии.

На рис. 6в 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 ЛРЗЭ (см. табл. 6, рис. 6в). По абсолютным содержаниям РЗЭ рассматриваемая выборка расплавов льда отличается от предыдущих в сторону более низких содержаний ЛРЗЭ, сопоставимых с таковыми в речных водах (см. табл. 6, рис. 6в).

Анализируемые образцы как первой, так и второй группы обогащены РЗЭ относительно морской воды, для них характерно наличие положительной Eu-аномалии (Eu/*Eu = 1,79 и Eu/*Eu = 2,00), отсутствие отрицательной Ce-аномалии (Ce/*Ce = 1,08 и Ce/*Ce = 1,07) и четко выраженное увеличенное содержание тяжелых РЗЭ (Кф = 2,53 и Кф = 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 (Кф = 1,87), отсутствие отрицательной цериевой (Ce/*Ce = 0,97) и наличие европиевой положительной (Eu/*Eu = 1,49) аномалий.

По абсолютным содержаниям РЗЭ и характеру распределения их нормированных значений пузырчатый лед аналогичен стекловидному льду (см. рис. 6г). Здесь также отмечается положительная Eu-аномалия (Eu/*Eu = 1,36) и практически отсутствие отрицательной Ce-аномалии (Ce/*Ce = 0,94), превышение суммы тяжелых РЗЭ над легкими (Кф = 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. 7. Как видно из рис. 7, 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. 7). 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 = 1,44, Eu/*Eu = 1,42), но, в отличие от расплавов льда, в этих образцах наблюдается слабовыраженная отрицательная Ce-аномалия (Ce/*Ce = 0,92, Ce/*Ce = 0,85), а также фракционирование тяжелых РЗЭ: для одних образцов отмечается превышение суммы тяжелых РЗЭ (Кф = 2,06), а для других — снижение их доли (Кф = 0,76).

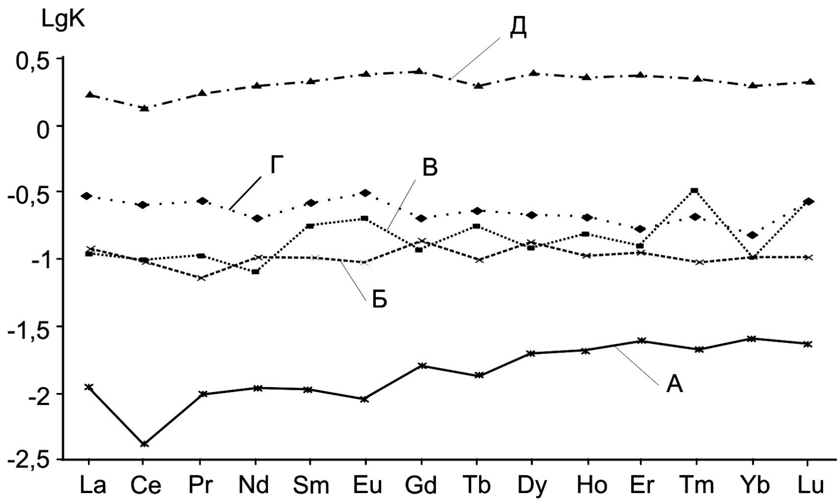

Рис. 7. Изменение относительной концентрации редкоземельных элементов в морской (А) и речной (Б) воде, в атмосферных осадках (В, Г, Д): В — дождь с содержанием суммы ЛРЗЭ равной 0,3891; Г — дождь с содержанием суммы ЛРЗЭ равной 1,0310; Д — снег. LgK — логарифм нормированных значений, гдк К — отношение концентраций РЗЭ в анализируемом образце к его содержанию в сланце

В целом пластовый лед характеризуется повышенным содержанием РЗЭ относительно речной и морской воды, четко выраженной положительной Eu-аномалией, отсутствием отрицательной Ce-аномалии и Кф, 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. 6, табл. 7). Таким образом, морская вода не могла служить источником влаги для образования льда.

Наличие слабовыраженной положительной Eu-аномалии в дождевой воде, вероятно, связано с составом аэрозолей, в которых литогенная компонента представлена алюмосиликатами, в частности Ca-плагиоклазом (Querol et al., 1997; Шевченко и др., 2000), поскольку он наименее устойчив к процессам выветривания. Именно для плагиоклаза характерно наличие положительной Eu-аномалии (Хендерсон, 1985). В то же время отсутствие дифференциации легких и тяжелых РЗЭ в снегу, а иногда и в дождевой воде может свидетельствовать об отсутствии перехода в раствор тяжелых РЗЭ, иначе говоря, преобладании в составе аэрозолей устойчивых к процессам выветривания минералов.

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

Абсолютные содержания РЗЭ в расплавах льда характеризуются значительной изменчивостью (см. табл. 7). 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 содержаний РЗЭ между фациями льда могут быть обусловлены и температурными условиями кристаллизации льда. Как показали исследования Э. Д. Ершова с соавт. (Ершов и др., 1999), с понижением температуры кристаллизации проницаемость льда падает, что приводит к уменьшению концентрации ионов в области низких температур. Анализируемые образцы льда образуют ряд: полосчатый и гравелистый лед → стекловидный и пузырчатый

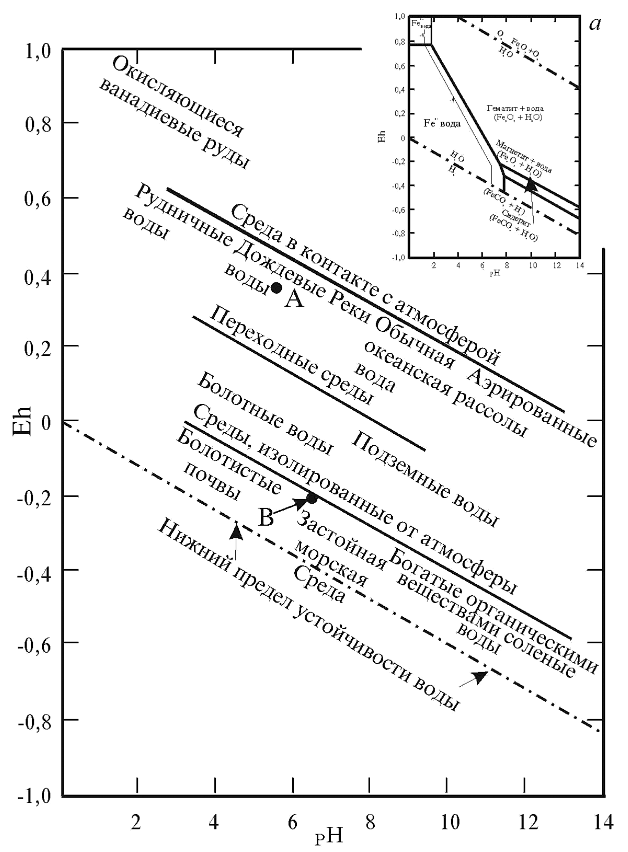

Рис. 8. Положение природных сред на диаграмме Eh — pH (Garreles, Christ,1965); а — диаграмма полей устойчивости окислов железа, сидерита и растворенных ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} (Garreles, Christ,1965)

лед → шлировый лед, в котором наблюдается уменьшение минерализации и концентрации РЗЭ (см. табл. 7). Возможно, это обусловлено понижением температуры кристаллизации.

Наличие положительной Eu-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 (не атмосферное) формирование льда. Повышенные содержания РЗЭ в расплавах льда свидетельствуют, по-видимому, о первичном обогащении ими вод, фильтровавшихся через породы водоносного горизонта, и об участии этих подземных вод в льдообразовании.

Фракционирование легких и тяжелых редкоземельных элементов 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 ЛРЗЭ 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 (рис. 8) и сводную диаграмму полей устойчивости различных фаз железа (рис. 8а) в координатах Eh — pH (Garrels, Christ, 1965).

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. 8) могут служить начальной точкой отсчета на пути от дождевой воды к подземному льду. Значения pH дождевой воды исследованного района, по нашим данным, колеблются в интервале 5,45–5,90 (см. табл. 7), то есть начальной точкой отсчета является точка А на рис. 8. Конечной 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. 8 она 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 pH для расплава льда (6,17–7,45) соответствует отрицательным значениям Eh (см. рис. 8а), то есть 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 pH составляет –0,2 (см. рис. 8а).

Сравнение полученных по графику на рис. 8а значений Eh и измеренных в расплавах льда значений pH с положением природных сред показывает, что изучаемые образцы льда приурочены к области сред, изолированных от атмосферы. Таким образом, подтверждается мысль о том, что источником воды при образовании пластовых льдов могли служить воды, не контактировавшие с атмосферой, а промерзание происходило в застойной среде.

Выводы. Значения изотопов $\delta^{34}S$ сульфат-ионов и $\delta^{13}C$ органического углерода во взвешенном материале сводной выборки анализируемых образцов изменяются в большом диапазоне значений: для $\delta^{34}S$ диапазон составляет 23‰ (от –5,4 до +19,0‰) и для $\delta^{13}C$ 10‰ (от –29,6 до –20,1‰). Это свидетельствует о гетерогенном источнике серы и углерода во льду, что обусловлено удаленностью от континента, а также направлением атмосферных осадков. Более легкий изотопный состав, особенно в области отрицательных значений, является прямым свидетельством участия сульфидов осадочных пород или рудных месторождений в его формировании.

Исследования ледникового льда на трех островах, находящихся на разном удалении от континента и характеризующихся различными направлениями циклической активности, показывают, что сульфат и взвешенный материал в воде, из которой образуется лед, имеют различные источники поступления.

На острове Колгуев на состав древнего снежника влияют только континентальные атмосферные осадки: сера сульфат-иона в расплавах снежника образуется в результате окисления пирита, содержащегося в рыхлых отложениях, с образованием сульфат-иона с легким изотопным составом серы. Органическое вещество во взвесях снежника также имеет континентальное происхождение. Современный снежник отличается от древнего более высокой концентрацией сульфат-иона и обогащением более тяжелым изотопом ^{34}S. Это можно объяснить поступающей антропогенной серой, образованной за счет окисления сульфидных руд с аномально высоким содержанием тяжелого изотопа серы из континентальных рудных месторождений, переносимой на остров аэрозолями.

В ледниках Шпицбергена содержание изотопа ^{34}S сульфат-иона низкое, и его образование связано с окислением сульфидных минералов, в частности пирита, который присутствует в угольных разрезах. Обогащение ледников изотопом ^{13}C органического углерода не связано с континентальным массопереносом, а, скорей всего, обусловлено активным ростом в летний период микроводорослей.

Изотопно-геохимические свойства чукотского внутригрунтового льда указывают на существенную разницу с баренцево-карскими залежами пластового льда. Тяжелый изотопный состав серы сульфат-иона ($\delta^{34}S$ = 19‰), наряду с другими свойствами, указывает на участие морской влаги в образовании этого льда. Изотопный состав ^{13}C органического углерода во взвешенном материале изо льда также подтверждает его морское происхождение.

Анализ нормированных на «среднеевропейский сланец» значений содержания РЗЭ в расплавах льда показывает, что льды не могли сформироваться из морской воды (отсутствие цериевой отрицательной и наличие положительной европиевой 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).

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 воды для образования пластовых льдов служили воды, не контактировавшие с атмосферой.

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.

Список литературы

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 компонета в составе ископаемых пластовых льдов как показатель трансформации и консервации вещества в криосфере // Международная конференция, Пущино, 1–5 июня 2001. Пущино, 2001. С. 90–91.

Втюрин Б. И. Подземные льды СССР. М., 1975.

Гольдфарб Ю. И., Ежова А. Б. Ископаемые пластовые льды на п-ове Югорском // Вопросы развития и освоения мерзлых толщ. Якутск: ИМЗ СО АН СССР, 1990. С. 22–31.

Гриненко В. А., Гриненко Л. Н. Геохимия изотопов серы. М.: Наука, 1974. 274 с.

Данилов И. Д. Криогенно-диагенетические образования в осадках полярных морей // Литология и полезные ископаемые. 1989. № 3. С. 132–136.

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.

Есиков А. Д. Масс-спектрометрический анализ природных вод. М.: Наука, 1980.

Иванов В. В. Экологическая геохимия элементов. М.: Экология, 1997. Т. 6. 607 с.

Каплянская Ф. А., Тарноградский В. Д. Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. № 8470. С. 1185—1187.

Лейбман М. О., Васильев А. А., Рогов В. В., Ингольфсон О. Исследование пластового льда Югорского полуострова кристаллографическими методами // Криосфера Земли. 2000. Т. IV. С. 31–40.

Лейн А. Ю., Лейбман М. О., Пименов Н. В., акад. Иванов М. В. Изотопный состав серы и органического углерода в расплавах подземного льда Югорского полуострова // Докл. РАН. 2000. Т. 374. № 2. С. 235–237.

Соломатин В. И. Ископаемые реликты ледникового льда на севере Западной Сибири // Материалы гляциологических исследований. 1977. № 32. С. 212–224.

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., Лисицын А. П., Виноградова А. А. и др. Аэрозоли Арктики — результаты десятилетних исследований // Оптика атмосферы и океана. 2000. Вып. 13. № 6–7. С. 551–576.

Шевченко В. П., Лисицын А. П., Виноградов А. А. и др. Новый взгляд на влияние эолового переноса на современное морское осадконакопление и окружающую среду в Арктике. Результаты исследования аэрозолей и снежного покрова // Новые идеи в океанологии. М., 2004. Т. 2. С. 168–214.

Шполянская Н. А. Криогенное строение дислоцированных толщ с пластовыми льдами как показатель их генезиса (север Западной Сибири) // Криосфера Земли. 1999. Т. 3. № 4. С. 61–70.

Шполянская Н. А., Стрелецкая И. Д. Генетические типы пластовых льдов и характер их распространения в Российской Субарктике // Криосфера Земли. 2004. Т. 8. № 4. С. 56–71.

Шполянская Н. А., Стрелецкая И. Д., Сурков А. В. Сравнительный генетический анализ пластовых льдов и вмещающих их плейстоценовых отложений на севере Западной Сибири // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. М.: Наука, 2007. № 3. С. 212–222.

Arkhangelov A. A., Novgorodova E. V. Genesis of massive ice at Ice Mountain, Yenisei River, Western Siberia, according to results of gas analyses // Permafrost and Periglacial Processes. 1991. Vol. 2 (2). P. 167–170.

Belova N. G., Solomatin V. I., Romanenko F. A. Massive ground ice on the Ural coast of Baydaratskaya Bay, Kara Sea, Russia. In Proceedings of Ninth International Conference on Permafrost, 1. Kane D. L. and Hinkel K. M. (eds). University of Alaska Fairbanks, 2008. P. 107–112.

Craig H. Isotope standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1957. Vol. 12 (1–2). P. 133–149.

French H. M., Harry D. G. Observations on buried glacier ice and massive segregated ice, Western Arctic Coast, Canada // Permafrost and Periglacial Processes. 1990. Vol. 1. P. 31–43.

Garrels R. M., Christ C. L. Solutions, Minerals and Equilibria. Harper, 1965. 450 p.

Heskin M. A., Heskin L. A. Rare elements in European shales: a redetermination // Science. 1966. Vol. 154. P. 507–509.

Kaplyanskaya F. A., Tarnogradsky V. D. Remnants of the Pleistocene ice sheets in the permafrost zone as object for paleoglaciological research // Polar Geography and Geology 1986. Vol. 10. P. 257–265.

Kotov A. N. Comparative analysis of the composition and structure of the Chukotka tabular ice fields. In Materials of the III Conference of Russian geocryologists, 1. M.: Moscow University Press, 2005. P. 168–175.

Leibman M. O. Results of chemical testing for various types of water and ice, Yamal Peninsula, Russia // Permafrost and Periglacial Processes. 1996. Vol. 7 (3). P. 287–296.

Leibman M. O., Lein A. Yu., Hubberten H. W. et al. Isotope-geochemical characteristics of tabular ground ice at Yugorsky peninsula and reconstruction of conditions for its formation. In Materials of Glaciological Studies // Chronicles, discussion 90. 2001. P. 30–39.

Leibman M. O., Hubberten H. W., Lein A. Yu. et al. Tabular ground ice origin in the Arctic coastal zone: cryolythological and isotope-geochemical reconstruction of conditions for its formation. In Proceedings of the Eighth International Conference on Permafrost, 1. Phillips M., Springman S. M., Arenson L. U. (eds). Balkema: Lisse, 2003. P. 645–650.

Leibman M. O., Arkhipov S. M., Perednya D. D. et al. Geochemical properties of the water-snow-ice complexes in the area of Shokalsky glacier, Novaya Zemlya in relation to the tabular ground ice formation // Annals of Glaciology. 2005. Vol. 42 (1). P. 249–254.

Lein A. Yu., Savvichev A. S., Leibman M. O. et al. Isotopic-biogeochemical peculiarities of tabular ground ice of Yugorsky and Yamal peninsular. In Proceedings of the Eighth International Conference on Permafrost, 2. Phillips M., Springman S. M., Arenson L. U. (eds). Balkema: Lisse, 2003. P. 661–666.

Lokrantz H., Ingylfsson O., Forman S. L. Glaciotectonised Quaternary sediments at Cape Shpindler, Yugorski Peninsula, Arctic Russia: implications for glacial history, ice movements and Kara Sea Ice Sheet configuration // Journal of Quaternary Science. 2003. Vol. 18 (6). P. 527–543. DOI: 10.1002/jqs.771.

Mackay J. R. The origin of massive icy beds in permafrost, western Arctic Coast, Canada // Canadian Journal of Earth Science. 1971. Vol. 8 (4). P. 397–422.

Mackay J. R. Massive ice: some field criteria for the identification of ice types. In Current Research, Part G // Geological Survey of Canada. 1989. P. 89-1G, 5–11.

Manley W. F., Lokrantz H., Gataullin V. et al. Late-Quaternary stratigraphy, radiocarbon chronology, and glacial history at Cape Shpindler, Southern Kara Sea, Arctic Russia // Global and Planetary Change. 2001. Vol. 31. P. 239–254.

Michel F. A. The relationship of massive ground ice and the Late Pleistocene history of northwest Siberia // Quaternary International. 1998. Vol. 45/46. P. 43–48.

Moorman B. J., Michel F. A., Wilson A. T. The development of tabular massive ground ice at Peninsula Point, N.T.W. Canada. In Proceedings of the Seventh International Conference on Permafrost. Lewkowicz A. G. and Allard M. (eds). Universite Laval: Quebec. Collection Nordicana, 1998. Vol. 57. P. 757–761.

Murton J. B. Ground-ice stratigraphy and formation at North Head, Tuktoyaktuk Coastlands, western Arctic Canada: a product of glacier-permafrost interactions // Permafrost and Periglacial Processes. 2005. Vol. 16 (1). P. 31–50. DOI: 10.1002/ppp.513.

Querol X., Alastuey A., Lopez-Soler A. et al. Trace element contents in atmospheric suspended particles: inferences from instrumental neutron activation analysis // Fresenius Journal of Analytical Chemistry. 1997. No. 356. P. 934–940.

Rampton V. N. Origin of massive ground ice on Tuktoyaktuk Peninsula, Northwest Territories, Canada: a review of stratigraphic and geomorphic evidence. In Proceedings of the Fifth International Conference, 1. Kaare Senneset (ed.). Tapir Publishers: Trondheim, 1988. P. 850–855.

Rogov V. V., Kizyakov A. I., Leibman M. O. et al. Tabular ground ice: cryolithological construction and crystalline structure. In Proceedings of the Eighth International Conference on Permafrost, 2. Phillips M., Springman S. M., Arenson L. U. (eds). Balkema: Lisse, 2003. 977–982.

Streletskaya I. D., Leibman M. O. Cryogeochemical model of tabular ground ice and cryopegs formation at central Yamal, Russia. In Proceedings of the Eighth International Conference on Permafrost, 2. Phillips M., Springman S. M., Arenson L. U. (eds). Balkema: Lisse, 2003. P. 1111–1115.

Streletskaya I. D., Vasiliev A. A., Kanevskiy M. Z. Freezing of marine sediments and formation of continental permafrost at the coasts of Yenisey Gulf. In Proceedings of Ninth International Conference on Permafrost, 2. Kane D. L. and Hinkel K. M. (eds). Institute of Northern Engineering, University of Alaska Fairbanks: Fairbanks, 2008. P. 1722–1726.

Vanshtein B. G., Cherkashev G. A., Leibman M. O., Piven P. I. Geochemical properties of the water-snow-ice complexes in the area of Shokalsky glacier, Novaya Zemlya in relation to the tabular ground ice formation. In Proceedings of the Eighth International Conference on Permafrost, 2. Phillips M., Springman S. M., Arenson L. U. (eds). Balkema: Lisse, 2003. P. 1155–1160.