

## ХИМИЯ МОРЯ

УДК 551.464.3(268)

И. А. МЕЛЬНИКОВ, В. И. ЛОБЫШЕВ

**ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ  $^{18}\text{O}$  В СНЕЖНО-ЛЕДЯНОМ ПОКРОВЕ  
ЦЕНТРАЛЬНОГО АРКТИЧЕСКОГО БАССЕЙНА**

Получены данные, характеризующие фракционирование  $^{18}\text{O}$  в снежно-ледяном покрове Центрального Арктического бассейна. Показано, что в результате процессов таяния и нарастания многолетнего льда в его толще происходит накопление  $^{18}\text{O}$  в сравнении с морской водой, из которой он образовался. Содержание  $^{18}\text{O}$  в снегу в 3—7 раз меньше такового во льду. Высказывается предположение о существенной роли снежно-ледяного покрова в перераспределении тяжелых изотопов воды в глобальном масштабе.

Как известно, природная вода — многокомпонентная смесь, содержащая девять комбинаций молекул стабильных изотопов водорода (протия и дейтерия) и кислорода ( $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ ). В результате растворения, кристаллизации, испарения, конденсации, а также дыхания, окисления, фотосинтеза и других физических и биологических процессов в природе происходит непрерывное изменение изотопного состава воды. Знание особенностей фракционирования ее изотопов важно не только для понимания количественных и качественных закономерностей круговорота природных вод, но и для понимания характерных изотопных эффектов в различных биологических и экологических системах.

В отличие от открытых вод морей и океанов, где происходят непрерывное испарение и конденсация паров — процессы, ответственные за перераспределение изотопов в поверхностных океанских водах и пресных водах суши [1], на акватории Северного Ледовитого океана к этим процессам добавляются два важных других: ледообразования и ледотаяния. В результате действия последних фракционирование изотопов в системе вода — лед — атмосфера будет проходить значительно сложнее, чем в водах, где лед отсутствует.

Морской лед в Арктическом бассейне контактирует с двумя различными по теплоемкости средами: снизу с морской водой, температура которой остается постоянной круглый год (около  $-1,8^\circ\text{C}$ ), а сверху — с воздухом, температура которого меняется в широких пределах. В результате существования температурного градиента между верхней и нижней поверхностями во льду и на границах раздела фаз разделение изотопов воды будет идти с различной интенсивностью. Выявление особенностей фракционирования ее изотопов среди элементов снежно-ледяного покрова в Арктическом бассейне представляет важный научный интерес. Для изучения этого вопроса авторы выбрали и остановились на измерении содержания тяжелого изотопа кислорода  $^{18}\text{O}$ . Сбор проб и их фиксация были выполнены на дрейфующей станции «Северный Полюс-23» в 1977—1978 гг. Обработка собранного материала проводилась в стационарных условиях на установке GD-150 «Variant-MAT» (ФРГ).

**Материал и методика.** Материалом для настоящего исследования послужили пробы льда, снега, морской и талой (пресной) воды, собранные на ледовом поле, удаленном на 350—400 м от базового лагеря станции для исключения влияния загрязнений. Это был основной полигон ( $100 \times 100$  м), где проводили полный цикл приобиологических ис-

следований [3]. Полигон был выбран с учетом возможности параллельных наблюдений за развитием верхней поверхности, толщи льда и его морской поверхности. Последняя изучалась во время водолазных погружений. Работы охватывают период с июня по октябрь 1977 г. и после перерыва — в апреле 1978 г. Такой подход позволил охватить все элементы снежно-ледяного покрова Арктического бассейна на всех стадиях ледообразования и ледотаяния.

Пробу льда отбирали кольцевым буром диаметром 180 мм в центре полигона, причем все пробы вырезали на небольшой площади для уменьшения систематической ошибки, обусловленной различиями в структуре льда. Вмораживание мерной рейки в лед на полигоне наблюдений после взятия первой пробы дало возможность осуществить координатную привязку между горизонтами в исследуемых пробах льда на одном и том же полигоне наблюдений. Полученный керн делили на 7—10 частей по 30—40 см каждая. Такая дробность горизонтов была обусловлена, с одной стороны, необходимостью иметь достаточный объем талой воды для аналитических работ, с другой — возможностью следить за процессами в толще льда. Параллельно с получением керна из подо льда во время водолазных погружений брали пробу морской воды из контактного слоя вода — лед. С верхней поверхности собирали снег, а после начала снеготаяния — пробы талой воды из снежниц. Отбор морской и талой воды проводили однолитровым пластмассовым шприцем.

Из растопленных в лаборатории проб льда и снега, а также из собранных проб морской или талой воды брали аликвоту объемом 5 мл, которую переносили в пластмассовые пробирки. Последние закрывали пробкой и затем герметизировали стеарином. Собранные пробы хранили при температуре 0—5° С.

Изотопные измерения проводили методом масс-спектрометрии [2]. Стандартная ошибка метода  $\pm 0,2\%$ . Содержание  $^{18}\text{O}$  выражали в единицах промилле от международного стандарта SMOW согласно формуле

$$\delta^{18}\text{O} = \left( \frac{R}{R_{\text{SMOW}}} - 1 \right) \cdot 10^{+3}, \text{ ‰, где } R = \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}.$$

По техническим причинам мы не могли измерить концентрацию дейтерия в среде, однако существует линейная корреляция между концентрацией тяжелых изотопов водорода и кислорода в природных водах. Такая корреляция для атмосферных осадков была найдена экспериментально:  $\delta\text{D}=8,0 \cdot \delta^{18}\text{O}-10$ , и носит название линии Крейга [6].

**Результаты и обсуждение.** Данные по динамике стаивания и нарастания с обеих ледовых поверхностей приведены в табл. 1.

Первоначальная толщина льда составляла 295 см, а мощность снежного покрова на нем 16,5 см ( $n=10$ ,  $\sigma=13,2$ ). Таяние началось во второй половине июня и продолжалось до середины августа. За это время сверху стаял весь снег и 123 см льда. Процесс таяния верхней поверхности сопровождался интенсивным развитием снежниц и стоком образовавшейся пресной воды под лед. В результате стока вод и их распределения под дрейфующим льдом в июле-августе наблюдали нарастание снизу до 40 см молодого вязкого льда. В конце августа, с началом похолодания, таяние сверху и, следовательно, поступление пресных вод под лед прекратилось. В это время происходит стабилизация процесса ледообразования и начинается таяние нижней поверхности. В первую очередь происходит разрушение именно молодого вязкого льда: с августа по октябрь снизу стаяло 7 см льда. Осенью началось зимнее нарастание льда снизу, которое к апрелю следующего года составило 73 см.

Рассмотрим содержание  $^{18}\text{O}$  в различных элементах снежно-ледяного покрова на всех стадиях ледотаяния и ледообразования. Как видно (табл. 2), происходит накопление  $^{18}\text{O}$  в целом по всей толще льда в сравнении с его содержанием в морской воде, из которой он образовался: относительное содержание во льду в 1,8—5,5 раза выше его средних

Таблица 1

Величины стаивания и нарастания льда за время наблюдений на СП-23 с июня 1977 г.  
по апрель 1978 г., см

Поверхность	16.VI—13.VII	14.VII—14.VIII	15.VIII—18.IX	19.IX—13.X	13.X—15.IV	За время наблюдения
Сверху	—60	—63	0	0	0	—123
Снизу	+29	+11	—1	—6	+73	+106

Примечание. «—» — стаивание льда, «+» — нарастание льда.

Таблица 2

Содержание  $^{18}\text{O}$  в водах и льдах Центрального Арктического бассейна  
(СП-23, 1977—1978 гг.),  $\text{‰}$  SMOW

Элемент снежно-ледяного покрова	Июнь	Июль	Август	Октябрь	Апрель
Снег	—16,7	—12,4	—	—	—33,3
Талая вода	—	1,8	—	—	—
Лед	—3,3	—2,6	—2,2	—1,2	—2,4
Морская вода	—6,0	—3,1	—5,7	—6,6	—4,8

значений в морской воде. Минимальные различия приходятся на июнь-июль (начало ледотаяния), а максимальные — на октябрь (начало ледообразования). Накопление тяжелых изотопов воды в твердой фазе является следствием квантовомеханических причин. По данным работы [8], в пресной воде распределение  $^{18}\text{O}$  между льдом и жидкой фазой

$$K(^{18}\text{O}) = \frac{R_{\text{крист.вода}}}{R_{\text{жид.вода}}} - 1,0031, \text{ где } K(^{18}\text{O}) — \text{коэффициент фракционирования; } R = ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}, \text{ а для дейтерия } K(D) = \frac{R_{\text{крист.вода}}}{R_{\text{жид.вода}}} = 1,020, \text{ где } K(D) — \text{коэффициент фракционирования; } R = D/H. \text{ Данные для морской воды практически совпадают с указанными величинами [6].}$$

Талая вода, образующаяся в результате таяния верхних слоев ледового покрова, «тяжелее», чем лед ( $1,8\%$  — талая вода и  $-2,6\%$  — лед). Различие возникает вследствие изотопного фракционирования при испарении воды из снежниц, ведущее к накоплению в них более тяжелых изотопов.

Таким образом, летом во льду происходит накопление тяжелой компоненты (от  $-3,3\%$  в июне до  $-1,2\%$  в октябре).

Минимальное содержание  $^{18}\text{O}$  в снежно-ледяном покрове отмечено для снега: относительные величины в 3—7 раз отличаются от соответствующих значений в морском льду, что можно объяснить их различным происхождением.

Первый из них, снег, образуется из водяных паров (сублимационный лед), второй — из морской воды (конжеляционный лед). Как показали исследования [1, 4], водяные пары содержат меньше тяжелых изотопов, чем речные, озерные или океанские воды, поэтому снег, образующийся из водяных паров в атмосфере, также будет «облегчен» по сравнению с природными водами. Следует отметить, что снег, накапливающийся за зиму на поверхности дрейфующих льдов в Центральной Арктике, вероятно, не вносит существенных изменений в изотопный состав льда. Во-первых, потому что мощность снежного покрова в целом невелика по сравнению с мощностью многолетнего льда и мощностью стаиваемого летом верхнего слоя. И, во-вторых, весной, когда количество падающей солнечной радиации возрастает, растет абляция снежного покрова, и к моменту образования талой воды на поверхности льда (в июле) снег уже полностью исчезает.

Во время таяния и образования льда в его толще также происходит дазделение изотопов воды вследствие объемного таяния или замерза-

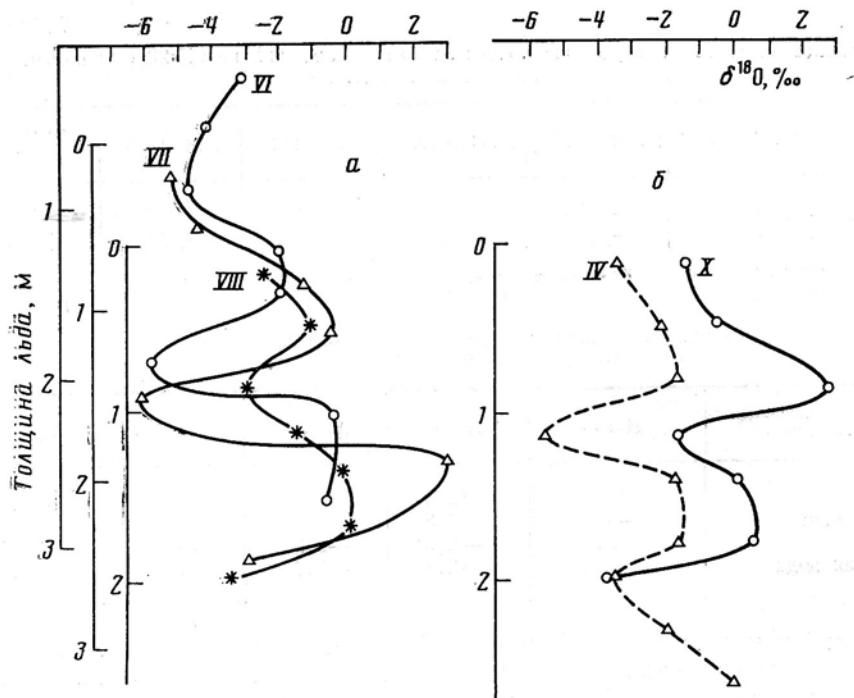


Рис. 1

Рис. 1. Распределение  $^{18}\text{O}$  в толще многолетнего льда по данным наблюдений на СП-23 в 1977—1978 гг.

*а* — летнее распределение (июнь, июль, август); *б* — зимнее распределение (октябрь, апрель)

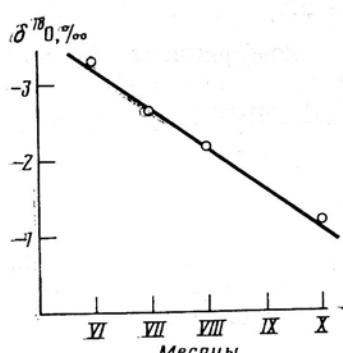


Рис. 2

Рис. 2. Динамика средней концентрации  $^{18}\text{O}$  в толще многолетнего льда по данным наблюдений на СП-23 в 1977—1978 гг.

ния твердой фазы и миграции рассоловых ячеек по каналам стока [5]. На рис. 1 показано летнее и зимнее распределение концентрации  $^{18}\text{O}$  в толще многолетнего льда. Все кривые сведены к одному уровню в соответствии с данными табл. 1.

Как для летнего, так и для зимнего распределения характерна высокая корреляция между значениями концентрации  $^{18}\text{O}$  на одних и тех же горизонтах. Выделяются три экстремума в вертикальном распределении величин, появление которых, вероятно, можно объяснить следующим образом. Если в среднем за год сверху ставит, а снизу нарастает около 1 м льда, то при его среднеравновесной толщине 3 м (как в нашем случае) каждый экстремум будет соответствовать трем различным по возрасту и генезису льдам. Другими словами, каждый экстремум значений концентрации  $^{18}\text{O}$  подобен годовому кольцу у деревьев, и, исходя из аналогии с последними, по количеству экстремумов во льду можно судить о его возрасте. В случае замкнутой циркуляции льдов, например в пределах антициклонального круговорота в амурском суббассейне, где продолжительность дрейфа составляет 8—9 лет (пример дрейфа станции СП-22 в 1974—1982 гг.), смена «годовых колец» — экстремумов должна произойти за это время по крайней мере трижды. Формирование экстремумов, по-видимому, связано с неоднородностью

криSTALLической структуры льда. Несовпадение осей у кристаллитов между слоями, вероятно, приводит к несовмещению каналов стока, что затрудняет миграцию рассоловых ячеек по всей толще, а следовательно, к возникновению градиентных прослоек в ней. Такая изоляция может быть причиной того, что в пределах каждого слоя происходит независимое изотопное фракционирование, приводящее к формированию экстремумов концентрации  $^{18}\text{O}$ . Следует отметить, что полной изоляции слоев друг от друга, вероятно, не существует и частичный обмен между ними имеет место, поскольку за лето наблюдается небольшое «утяжеление» всей толщи льда (рис. 2): от средних значений  $-3,5\%$  в июне до  $-1,2\%$  в октябре. Интересно отметить, что верхние горизонты как зимних, так и летних проб более «легкие», чем таковые нижних горизонтов льда.

**Заключение.** Полученные данные дают представление о характере фракционирования  $^{18}\text{O}$  между элементами снежно-ледяного покрова в Арктическом бассейне. Многолетний дрейфующий лед можно рассматривать как буфер между морской водой и атмосферой. В результате процессов ледотаяния и ледообразования в нем идет накопление тяжелых изотопов воды, причем по вертикали — верхние его слои более «легкие» по  $^{18}\text{O}$ , чем нижние (морские) слои. Перераспределение  $^{18}\text{O}$  между морской водой и льдом приводит к тому, что в атмосферу при аблации последнего в первую очередь будет поступать «легкая» вода. Низкий уровень содержания  $^{18}\text{O}$  в снегу ( $-12,4 \div -33,3\%$ , табл. 2) убеждает нас в том, что это действительно так. Водяные пары с низким содержанием тяжелых изотопов [4], образующиеся в высоких широтах Арктики чад дрейфующими морскими льдами, переносятся в Северном полушарии в результате крупномасштабной циркуляции атмосферы в районы Северной Атлантики и участвуют таким образом в перераспределении изотопов воды в глобальном масштабе. В этой связи интересно отметить следующее.

Атмосферные осадки, выпадающие на ледниковый щит в Гренландии, участвуют в формировании материкового льда. Рост ледника за счет атмосферных осадков, обедненных тяжелыми изотопами воды, приводит к тому, что он становится грандиозным природным накопителем «легкой» воды в Северном полушарии. Аналогичное явление, вероятно, происходит и в Антарктиде. Действительно, имеющиеся литературные данные свидетельствуют о том, что лед Антарктиды облегчен относительно SMOW по дейтерию на  $400\%$ , а по изотопу кислорода  $^{18}\text{O}$  — на  $49\%$  [7].

#### Литература

1. Бродский А. И. Химия изотопов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 595 с.
2. Есиков А. Д. Масс-спектрометрический анализ природных вод. М.: Наука, 1980.
3. Мельников И. А., Циновский В. Д. Гидробиологические исследования в Северном Ледовитом океане на СП-23 (май — октябрь 1977 г.) — Океанология, 1978, т. 18, вып. 2, с. 378—379.
4. Селицкий Ю. Б., Ферронский В. И. Стабильные изотопы водорода и кислорода при изучении закономерностей движения природных вод и их генезиса. — В кн.: Природные изотопы гидросфера. М.: Недра, 1975, с. 41—103.
5. Цуриков В. Л. Жидкая фаза в морских льдах. М.: Наука, 1976. 210 с.
6. Craig H. Standart for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. — Science, 1961, v. 133, p. 1833—1834.
7. Gleason J. D., Friedman I. Oats may grow better in water depleted in oxygen-18 deuterium. — Nature, 1975, v. 256, N 5505, p. 305—306.
8. O'Neil J. R. Hydrogen and oxygen isotope fractionation between ice and waters. — J. Phys. Chem., 1968, v. 72, p. 3683—3684.

Институт океанологии им. П. П. Ширшова  
АН СССР, Москва

Поступила в редакцию  
4.VII.1983

После доработки  
14.X.1983

I. A. MELNIKOV, V. I. LOBISHEV

#### FRACTIONATING OF $^{18}\text{O}$ WITHIN SNOW-ICE COVER IN THE CENTRAL ARCTIC OCEAN

On the basis of data the fractionating of  $^{18}\text{O}$  by snow-ice cover of the Central Arctic ocean is considered. It is shown that during processes of melting and freezing of the multi-year ice in its thickness are accumulated  $^{18}\text{O}$  in contrast with the sea ice water from which it was formed. The maintenance of  $^{18}\text{O}$  is 3—7 times lower in snow than in ice. It is suggested that the snow-ice cover is of importance in re-distribution of heavy isotopes in a global scale.