

Formation of frozen soils with different cryogenic structure is possible by the freezing of moist soil, depending on the content of organic matter. If they can be adsorbed on the surface of ice particles, it is able to influence on the number of nuclei that are formed during the crystallization water, their size and shape. Thus, the study of the interaction of organic substances with the surface of the ice particles is important both from a theoretical and practical point of view.

When organic substances interact with the surface of the dispersed ice from their solutions in the indifferent organic solvent, the decrease in the concentration of substances in solution should be due to its passage in liquid-like film existing on the surface of ice. Sorption capacity of substance (Nechaev Fedoseeva Fedoseev, 1981) correlated with the its distribution coefficient between water and organic solvent at ambient temperature. Bulk aqueous layer appeared with increasing concentration of such substances in the system. Sorption isotherm is concave relative to the axis of the equilibrium concentrations.

Behavior of o-bromo-benzoic acid in sorption experiments differed from that described above. First, the shape of the sorption isotherm is convex and obeyed the Langmuir adsorption equation. Secondly, the shape of the isotherm did not change with the change of temperature. It is evidence of interaction between the molecules of the acid and the surface of ice particles. These results suggested that o-bromo-benzoic acid may be used to estimate surface area of ice particles. Confirmation of this was obtained in the study of adsorption o-bromo-benzoic acid on snow samples, selected from different according to the temperature and humidity conditions sites (Makarov, Fedoseev Fedoseeva, 1990). In the following, a method of estimating the specific surface area of dispersed ice was used to study the dynamics of migration of solutes on the border of snow with underlying substrate.

The distribution pattern of o-bromo-benzoic acid between surface of ice particles and the acid solution was maintained during the transition from solution in an organic solvent to solution in water. The energy of adsorption interactions in aquatic systems was markedly higher.

Some Results of investigation of the Isotopic Fractionation of Water in the Process of Segregation Ice Formation

Konishchev V.N., Golubev V.N., Rogov V.V., Sokratov S.A.

Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geography, Moscow, Russia, rogovvic@mail.ru

Study of the isotopic content of the ice formations in the cryosphere, such as ice sheets, glaciers and massive ice, became one of the main methods of obtaining information on the climatic conditions in the past. The structure-forming ice is studied much less than the other forms of ice and, despite the difference in the mechanisms of the ice formation, the same approaches are normally applied to the interpretation of the isotopic content of both the structure-forming ice and the ice formed from the atmospheric moisture (Michel, 2001; Derevyagin et al., 2012). The principles of the creation of the structure-forming ice need to be known for understanding the construction of its isotopic content. However, the data on the difference or similarity in the isotopic content of free water or in the water taking part in the moisture migration is not in existence. Nevertheless, it can be assumed that the water, taking part in the moisture migration and creating the segregation ice and ice-cement has different characteristics than those of free water and thus can have the isotopic content differing from those of the free water. In addition, it can be assumed that the concentration and distribution of the stable isotopes of oxygen and hydrogen in the structure-forming ice should change as the result of the phase transitions.

The external medium for the ground moisture is the ground itself. The degree of its influence on the moisture distribution and on isotopic content of the moisture depends on the mineral composition, dimensions of particles and specific of the phases interactions with the mineral particles. The characteristics of the mineral particles are the factors responsible for the specific surface and the surface energy of the mineral matrix, as well as for the quantity of the volumes of supercooled water, unfrozen in the ground at temperature below the freezing temperature. The properties of such water, which is interacting with ions, atoms and molecules of a ground particle surface, are different from the properties of bulk water. This allows possibility to have different quantity of the molecules with heavy isotopes of hydrogen and oxygen in the supercooled water, than in the bulk one. However, the crystallization of such water, possibly, once again allows the change in the ratio between light and heavy isotopes, similar to such change with freezing of the bulk water.

To prove such a hypothesis, the authors conducted experiments on the samples of the kaolinite ground of the Prosyankovskoe deposit. The samples with set moisture content and known isotopic content of the ground water were unidirectionally refrozen in special device under set temperature gradient. The water for isotopic analysis was extracted from the samples in another device, allowing vaporization of whole the ground water in hermetically closed volume. The isotopic analysis provided the following conclusions: The water from unfrozen

part of the kaolinite sample (presumably the bounded water not taking part in the migration) had the isotopic content "heavier" in oxygen and "lighter" in hydrogen than the original isotopic content of the water filling the sample. This result is in agreement with the data of Yu.A. Federov (1999). The water, which formed the ice-cement in the frozen part of sample with massive ice-structure, had the isotopic content "heavier" than the original one both in oxygen and in hydrogen. The water, which formed the second in size from the top of the sample ice schliere (7 mm-thick) had the isotopic content "heavier" both in hydrogen and in oxygen relative to the original water, but "lighter" than in the massive horizon. The maximal difference of the isotopic content from the original water in the direction to "heavier" was in a thin ice layer with massive structure positioned right below this schliere. The regularity in the isotopic content distribution in an upper, not such thick (3 mm) schliere and below it was similar, though less extreme

The obtained data allow expecting that mainly isotopically "lighter" moisture participates in the migration to the freezing front. The migration is most active in the contact area of a forming ice schlieres. Since this "light" water is forming a schliere, the "heaviest" water remains under the schliere, forming the massive ice structure. The "light" migrating water takes part in the schliere formation, but the fractionation during the phase transition results in heavy isotopes enrichment almost back to the content of the original water. Besides that, the noted effect of isotopes differentiation shows dependence on the speed of freezing and on the activity of schliere growth. The less is the first factor and the more is the second one, the more pronounced is the differentiation. The results allow stating of existence of intensive and rather complex structure of the differentiation of the isotopic content of bounded moisture in the process of segregation ice formation. That is why; the interpretation of the isotopic data from the structure-forming ice for paleo-climate reconstruction should be based on the other principles, than those applicable for the interpretation of isotopic data from the ice of the atmospheric origin.

Dicay of Metastable Gas Hydrates by Crystallization Supercooled Water

Zavodovsky A.G.¹, Madygulov M.Sh.^{1,2}, Reshetnikov A.M.², Nesterov A.N.^{1,2}, Schipanov V.P.²

¹ Earth Cryosphere Institute SB RAS, Tyumen

² Tyumen State Oil and Gas University, Tyumen

Metastable states of gas hydrates are realized into the region of P - T the parameters, limited on the phase diagram by equilibrium lines "ice-hydrate-gas" and "supercooled water-hydrate-gas" [1]. It is assumed that a condition of translation of hydrate into region of metastable states is absence of its direct contact with the ice crystals [2].

In this work is investigated by P - T method the stability of metastable hydrates Freon-12 and propane to external influences. Found that the crystallization of water initiates the dissociation of the metastable hydrate on an ice and gas. Into P - T experiments testify to it downturn of temperature of the sample and growth of quantity of pressure which eventually to equilibrium line "ice-hydrate-gas" asymptotically approaches (Figure).

Empirically shown that stability of gas hydrate in the region of metastable states in many respects is defined by lifetime of supercooled water contacting with its surface. With downturn of temperature metastable hydrate to become is less stability since it increases the activity nuclei of heterogeneous nucleation and shortens the lifetime of the supercooled water. It is established, that the increase in velocity of pressure decline of gas within the limits of metastable region raises probability of crystallization supercooled water, and, accordingly, probability of hydrate dissociation.

In turn, the translation of the metastable hydrate through the line of equilibrium "supercooled water - hydrate - gas" is accompanied by its decomposition with the formation of liquid water. The reverse translation of hydrate region of absolute instability in the region of metastable states, if in the process of transition in the sample does not form ice. It is established, that at the same temperature for more stable hydrates of Freon-12 than hydrates of propane.

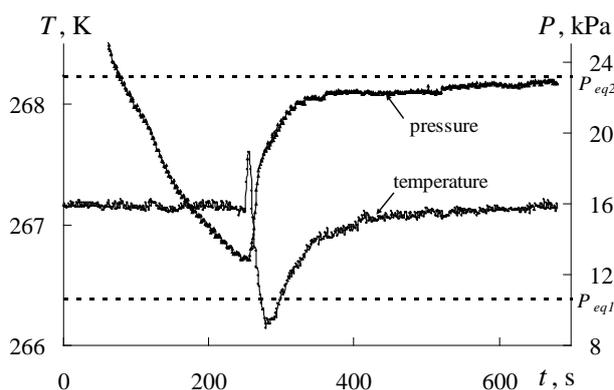


Fig. Decay of the metastable gas hydrate Freon-12 as a result of crystallization of supercooled water. P_{eq1} , P_{eq2} - corresponding pressure equilibrium "supercooled water-

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ДИСПЕРСНОГО ЛЬДА

Федосеева В.И., Федосеев Н.Ф.

Институт мерзлотоведения им. П.И.Мельникова СО РАН, г. Якутск, vifgoreva@gmail.com

Еще Е. М. Катасонов (1954) указывал, что изменение криогенной текстуры мерзлых пород связано с изменением содержания органических остатков в грунтах. Аналогичные наблюдения были сделаны в лабораторных условиях при промораживании грунтов, обработанных различными смазочными препаратами (Яркин, 1981). Грунтовые воды обогащаются различными веществами, растворяя продукты разложения органических остатков.

При промораживании влажных грунтов возможно формирование мерзлых пород с различной криогенной текстурой в зависимости от содержания органических веществ. Если они способны адсорбироваться на поверхности дисперсного льда, то могут влиять на число зародышей, которые образуются при кристаллизации воды, их размеры и форму. Таким образом, изучение характера взаимодействия органических веществ с поверхностью дисперсного льда важно как с теоретической, так и практической точки зрения.

Если органические вещества взаимодействуют с поверхностью дисперсного льда из их растворов в индифферентном ко льду органическом растворителе, то убыль концентрации вещества в растворе должна быть обусловлена переходом его в жидкоподобную пленку, существующую на поверхности льда. Сорбционная способность вещества (Нечаев, Федосеева, Федосеев, 1981) при этом коррелировала с величиной коэффициента распределения его между водой и органическим растворителем при обычной температуре. Появлялся слой объемного водного раствора при увеличении концентрации таких веществ в системе. Изотерма сорбции была вогнутой относительно оси равновесных концентраций.

Поведение о-бромбензойной кислоты в сорбционных экспериментах отличалось от описанного выше. Во первых, форма изотермы сорбции была выпуклой и подчинялась уравнению адсорбции Ленгмюра. Во-вторых, форма изотермы не изменялась с изменением температуры, что являлось свидетельством взаимодействия молекул этой кислоты именно с поверхностью частиц льда. Такие результаты позволили предположить, что о-бромбензойная кислота может быть использована для оценки удельной поверхности частиц льда. Подтверждение этому было получено при изучении адсорбции о-бромбензойной кислоты на образцах снега, отобранного с разных по температурному и влажностному режиму площадок (Макаров, Федосеев, Федосеева, 1990). В последующем, такой способ оценки удельной поверхности дисперсного льда был использован при изучении динамики миграции растворимых веществ на границе снежного покрова с подстилающим субстратом.

Характер распределения о-бромбензойной кислоты между поверхностью частиц льда и раствором кислоты сохранялся при переходе от растворов в органическом растворителе к растворам в воде. Энергия адсорбционного взаимодействия в случае водных систем была заметно выше.

НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗОТОПНОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ВОДЫ В ПРОЦЕССЕ СЕГРЕГАЦИОННОГО ЛЬДООБРАЗОВАНИЯ

Конищев В.Н., Голубев В.Н., Рогов В.В., Сократов С.А.

*Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова, географический факультет,
Москва, Россия, rogovvic@mail.ru*

Изотопные исследования ледяных образований криосферы - ледниковых покровов, ледников и залежеобразующих подземных льдов стали одним из основных методов получения информации о климатических условиях прошлого. При этом текстурообразующие льды изучены значительно меньше и, несмотря на иной механизм их образования, к интерпретации их изотопного анализа применяются такие же подходы, как и ко льдам, формирующимся из атмосферной влаги. (Michel, 2011, Деревягин и др. 2012). Для того чтобы выяснить, как формируется изотопный состав текстурообразующих льдов, необходимо знать принципы его образования. Однако, в настоящее время отсутствуют данные о различии или его отсутствии в изотопном составе свободной и участвующей в миграции влаги. Тем не менее, можно предположить что вода, участвующая в миграции и формирующая сегрегационный лёд и лёд-цемент, характеризуется свойствами, отличными от таковых у свободной воды и может иметь изотопный состав, отличающийся от изотопного состава свободной воды. Кроме этого, можно

предположить, что концентрация и распределение стабильных изотопов кислорода и водорода в текстурообразующих льдах должна изменяться и в результате фазовых переходов.

Внешней средой для грунтовой влаги является сам грунт, степень воздействия которого на распределение влаги и изотопов зависит от минерального состава, размера и особенностей взаимодействия фаз с частицами грунта. Характеристики грунтовых частиц служат факторами, определяющими удельную поверхность и поверхностную энергию минеральной матрицы, а также содержание в грунте незамерзающих при отрицательной температуре некоторых объёмов воды, часто называемым «незамёрзшей водой». Свойства этой воды, находящейся во взаимодействии с ионами, атомами и молекулами, формирующей поверхность грунтовой матрицы, отличаются от свойств объёмной воды, что допускает возможность иного содержания в ней молекул, включающих тяжёлые изотопы водорода и кислорода. Однако кристаллизация такой воды, вероятно, вновь допускает изменение соотношения легких и тяжелых изотопов, как и в свободной воде.

Для подтверждения вышеприведенной гипотезы авторами проведены эксперименты с образцами грунтов каолинита Просяновского месторождения, которые с заданной влажностью и известным изотопным составом используемой в опыте воды промораживались в установке одномерного промерзания с заданным градиентом температуры. Вода для анализа отбиралась в установке, которая позволяла путём выпаривания грунтовой влаги в герметически закрытом объёме получить всю воду, содержащуюся в пробе. На основании проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы. В талой части образца каолинита вода (предположительно, вода, «связанная» с грунтом, но не участвующая в миграции) показала изотопный состав «тяжелее» по кислороду и «легче» по водороду, чем исходная, что согласуется с данными Ю.А. Фёдорова (1999). В мёрзлой зоне с массивной текстурой вода (вода, формирующая лёд-цемент) была «тяжелее» как по кислороду, так и по водороду по сравнению с исходной водой. В верхней части грунта, во втором сверху по мощности ледяном шлере (7 мм), изотопный состав был «тяжелее» как по кислороду, так и по водороду по сравнению с исходной водой, но «легче», чем в массивном горизонте. Наибольшие отличия изотопного состава от исходной воды в сторону «утяжеления» был характерен для тонкого слоя с массивной текстурой, расположенного непосредственно под этим шлirem. Закономерности распределения изотопного состава в верхнем, менее мощном, шлере (3 мм) и подстилающей его части такие же, но менее выраженные.

Полученные данные позволяют предположить, что в миграции влаги к фронту промерзания участвуют наиболее «лёгкие» по изотопному составу объёмы влаги, причём эта миграция наиболее активна в приконтактных к формирующемуся шлiru льда слоях. Поскольку именно эта «лёгкая» вода идет на формирование шлира, под ним, формируя массивную текстуру остается самая тяжелая вода. В самом же формировании льда шлира участвует та самая мигрирующая более «лёгкая» вода, но закон дифференциации изотопов при кристаллизации даёт «утяжеление» изотопного состава почти до значений исходной воды. Кроме этого, эффект отмеченной изотопной дифференциации, показывает зависимость от скорости промерзания и роста шлира, и чем меньше первый фактор и больше второй, тем эта дифференциация более значительна.

Полученные данные позволяют утверждать о значительной и достаточно сложной структуре дифференциации изотопного состава связанной влаги при сегрегационном льдообразовании. Поэтому интерпретация изотопных данных текстурообразующих льдов для палеогеографических реконструкций должна вестись на иных принципах, отличных от льдов атмосферного происхождения.

РАСПАД МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ГАЗОГИДРАТОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ ВОДЫ

Заводовский А.Г.¹, Мадыгулов М.Ш.^{1,2}, Решетников А.М.¹,
Нестеров А.Н.^{1,2}, Щипанов В.П.²

¹Институт Криосферы Земли СО РАН, г.Тюмень

²Тюменский государственный нефтегазовый университет, г.Тюмень, marat747@mail.com

Метаустойчивые состояния газогидратов реализуются в области P - T параметров, ограниченной на фазовой диаграмме линиями равновесия “лед-гидрат-газ” и “переохлажденная вода-гидрат-газ” [1]. Предполагается, что условием перевода гидрата в область метастабильных состояний является отсутствие его прямого контакта с кристаллами льда [2].

В данной работе P - T методом исследована устойчивость метастабильных гидратов фреона-12 и пропана к внешним воздействиям. Установлено, что кристаллизация воды инициирует разложение метастабильного гидрата на лед и газ. Об этом в P - T экспериментах свидетельствует понижение температуры



International Conference «Earth Cryology: XXI Century»

Dedicated to David Gilichinsky

Pushchino, Russia, September 29 - October 3, 2013



ISBN 978-5-9905029-1-8

УДК 551.34; 624.139; 624.131.1; 551.32; 612.821; 591.51; 550.47; 579

International conference “Earth Cryology: XXI Century” (September 29 - October 3, 2013, Pushchino, Moscow region, Russia). The Program and Conference materials.

International conference “Earth Cryology: XXI Century” brings back the traditions of the Pushchino Permafrost meetings that were held in the 90s – 2000s. Here along with the traditional research areas in the permafrost science, under initiative of David Gilichinsky, arose new research directions such as permafrost microbiology, permafrost-affected soil science and astrobiology.

The main topic of the conference:

- Mountain and volcanic permafrost
- Subsea permafrost
- Subglacial permafrost
- Permafrost on the others planets
- Permafrost processes
- Permafrost modeling and mapping
- Permafrost engineering, constructions on frozen ground
- Permafrost microbiology and astrobiology
- Permafrost hydrology
- Permafrost biogeochemistry
- Permafrost dating and paleoreconstructions
- Permafrost warming and thawing, long-term monitoring
- Permafrost and trace gas exchange

ISBN 978-5-9905029-1-8



9 785990 502918

Publishing of the conference materials was financially supported by ANO «Gubernskaya Academiya», Tyumen