А.А. ЕКАЙКИН

СТАБИЛЬНЫЕ ИЗОТОПЫ ВОДЫ В ГЛЯЦИОЛОГИИ И ПАЛЕОГЕОГРАФИИ

МИНИСТЕРСТВО
ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РФ
АРКТИЧЕСКИЙ И АНТАРКТИЧЕСКИЙ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ

А.А. Екайкин

СТАБИЛЬНЫЕ ИЗОТОПЫ ВОДЫ В ГЛЯЦИОЛОГИИ И ПАЛЕОГЕОГРАФИИ

Методическое пособие

Санкт-Петербург
2016

УДК: 550.42 + 551.32 + 551.8

Рецензент: канд. геогр. наук В.Я. Липенков

Настоящее методическое пособие охватывает основные аспекты применения стабильных изотопов воды в палеогеографических и гляциологических исследованиях. Подробно изложены теоретические основы геохимии стабильных водных изотопов, приведены основные понятия и определения, обоснована связь изотопного состава осадков с температурой воздуха. Рассмотрены изотопные преобразования при фазовых переходах, сопровождающих испарение влаги с поверхности Мирового океана, формирование жидких и твердых осадков. Изложены основные принципы реконструкции температуры воздуха в прошлом по данным об изотопном составе ледяных кернов, а также рассмотрены главные источники погрешностей изотопно-температурного метода. Кратко изложена методика лабораторного измерения изотопного состава образцов воды. В приложении даны детальные инструкции по отбору изотопных проб, а также по регламенту проведения изотопных измерений на лазерном анализаторе изотопного состава.

Пособие предназначено для использования в качестве справочного материала для студентов старших курсов, магистрантов, аспирантов и специалистов в области гляциологии, палеогеографии, гидрологии и физической географии.

В работе использованы материалы, полученные при поддержке Российского научного фонда, грант 14–27–00030 (оригинальные методики изотопных исследований ледяных кернов, разработанные в Лаборатории изменений климата и окружающей среды ААНИИ, включая методику и регламент измерений кислорода-17 на лазерном анализаторе нового поколения Picarro L2140-i).

ISBN 978-5-98364-076-4

© Государственный научный центр РФ
Арктический и антарктический
научно-исследовательский институт
(ГНЦ РФ ААНИИ), 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение 4

1. Основные понятия и определения 6

1.1. Относительный изотопный состав и изотопные стандарты 7

1.2. Фракционирование изотопов. Коэффициенты фракционирования 9

2. Изотопное фракционирование в ходе глобального круговорота воды 15

2.1. Испарение влаги с поверхности Мирового океана 15

2.2. Формирование жидких осадков 16

2.3. Формирование твердых осадков 17

2.4. Изотопно-температурная зависимость 20

2.5. Линия атмосферных осадков. Эксцесс дейтерия 22

2.6. ^{17}O-excess 28

3. Стабильные изотопы воды в палеоклиматических реконструкциях по данным ледяных кернов 31

3.1. Изотопно-температурная калибровка 31

3.2. Факторы, влияющие на зависимость между изотопным составом ледяных отложений и температурой воздуха 34

3.3. Примеры реконструкции палеоклимата по данным об изотопном составе ледяных кернов 40

4. Методика лабораторных измерений изотопного состава воды 43

Список литературы 46

Приложение 1. Инструкция по отбору образцов природных вод для анализа изотопного состава 50

Приложение 2. Регламент измерений на лазерном анализаторе изотопного состава Picarro и обработка полученных результатов 53

Приложение 3. Основные принципы измерения концентрации кислорода-17 с помощью лазерного анализатора Picarro L2140-i 62

ВВЕДЕНИЕ

Изотопный метод является одним из наиболее мощных инструментов палеогеографических исследований. Измерение концентрации стабильных изотопов некоторых легких элементов — в первую очередь водорода, кислорода и углерода — в различных объектах (древесные кольца, кораллы, карбонатные отложения пещер, морские и озерные донные осадки, ледяные керны) позволяет изучать изменения климата и окружающей среды на нашей планете на протяжении всего кайнозоя (последние 65 млн лет) и, более детально, на протяжении позднего плейстоцена и голоцена (последние 800 тыс. лет).

История изотопной геохимии относительно молода и насчитывает немногим более 100 лет. В начале XX века в результате изучения продуктов радиоактивного распада урана и тория учеными были обнаружены элементы, обладающие одинаковыми химическими свойствами, но при этом различной массой. В 1910 году английский радиохимик Фредерик Содди (*Frederick Soddy*) предложил называть такие элементы «изотопами» (от древнегреческих слов ισος — равный, одинаковый и τόπος — место), поскольку они занимают одну и ту же ячейку в периодической таблице элементов.

Согласно современному определению, изотопы — это разновидности атомов химического элемента, которые имеют одинаковый атомный номер, но разные массовые числа.

Каждый из элементов таблицы Менделеева имеет более одного изотопа. Почти у всех элементов от водорода до свинца включительно есть как минимум один стабильный изотоп. Начиная с 93-го элемента (висмута), все изотопы радиоактивны.

Изотопные методы нашли широкое применение не только в научных исследованиях, но и в промышленности, энергетике, медицине и в ряде других областей.

В области естественных и гуманитарных наук широко известно такое применение радиоактивных изотопов, как датирование (т.е. определение возраста) природных и культурных объектов.

Измерение концентрации стабильных изотопов воды также применяется не только в научных исследованиях, но и при решении таких сугубо прикладных задач, как, например, контроль качества и происхождения продуктов питания.

Начало применения стабильных изотопов воды в палеогеографии было положено датским ученым Вилли Дансгором (*Willi Dansgaard*) в начале 1950-х годов, когда он измерил изотопный состав осадков в Ко-

пенгагене и обратил внимание на то, что по мере прохождения холодного фронта содержание кислорода-18 в осадках непрерывно уменьшалось. Это навело его на мысль о том, что изотопный состав погребенных осадков (например, снежно-фирново-ледяных отложений полярных ледников) может быть использован в качестве «палеотермометра». Эта гипотеза была блестяще подтверждена в результате измерения изотопного состава первого в мире глубокого ледяного керна, полученного в 1965—1966 годах на американской базе Кэмп Сенчури в Гренландии (*Dansgaard e.a.,* 1969). В нижней части керна концентрация кислорода-18 резко понизилась, что указывало на то, что этот лед сформировался в эпоху последнего максимума оледенения.

В 1964 году Дансгор опубликовал работу «Стабильные изотопы в осадках», в которой заложил теоретические основы изотопного метода (*Dansgaard,* 1964).

Несмотря на то что англоязычная научная и учебная литература по изотопному методу обширна, подобной литературы на русском языке пока явно недостаточно. Читателю можно порекомендовать монографию *Васильчука, Котлякова* (2000), посвященную самым разным аспектам применения изотопного метода в палеогеографии, гляциологии и геокриологии. Однако в этой работе недостаточно подробно освещена теория формирования изотопного состава осадков и полностью отсутствует изложение геохимии кислорода-17 в осадках. Настоящее методическое пособие призвано восполнить этот пробел.

В данной работе мы ограничимся рассмотрением изотопного метода (изучения концентрации стабильных изотопов воды) в палеогеографии.

В первом разделе раскрываются основные понятия и определения.

Во втором разделе рассмотрены изотопные преобразования в ходе глобального гидрологического цикла, приводящие, в частности, к формированию климатического сигнала в изотопном составе осадков.

В третьем разделе приведены некоторые примеры использования изотопного метода в палеогеографии, а также кратко изложены основные факторы, являющиеся источниками погрешности изотопного метода.

Наконец, четвертый раздел посвящен методике лабораторных измерений изотопного состава образцов воды.

Данное методическое пособие составлено на основе авторского курса лекций «Геохимические методы в палеогеографии», читаемого А.А. Екайкиным в Институте наук о Земле Санкт-Петербургского государственного университета.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Как было сказано во введении, изотопы — это разновидности химического элемента, которые имеют одинаковый атомный номер, но разное массовое число. В соответствии с этим все изотопы одного и того же элемента имеют одинаковое число протонов в ядре и одинаковое число электронов в атоме, т.е. имеют одинаковые химические свойства. При этом у них разное число нейтронов в ядре, т.е. разная масса ядра (и атома), а значит, немного различаются физические свойства.

Различные изотопы элементов обозначаются с помощью левого верхнего индекса, который указывает массовое число. Например, ^{16}O, ^{17}O и ^{18}O — три изотопа кислорода, масса которых составляет 16, 17 и 18 атомных единиц соответственно. У каждого из них в ядре по восемь протонов, а в электронной оболочке — по восемь электронов; при этом ядро первого содержит восемь нейтронов, ядро второго — девять и ядро третьего — десять. Применяется также обозначение вида «кислород-16», «кислород-17» и т.д.

Некоторые изотопы имеют свое собственное наименование, как, например, дейтерий (^2H или D) — тяжелый изотоп водорода, ядро которого состоит из одного протона и одного нейтрона (легкий изотоп водорода ^1H иногда называют «протий»).

Распространенность в природе изотопов одного и того же элемента существенно различается. Интересно, что «четные» изотопы (с четным массовым числом) обычно более распространены, чем нечетные. Например, среди всех изотопов кислорода доля кислорода-16 составляет 99,762 %, а среди изотопов углерода доля ^{12}C равна 98,93 %. Водород является исключением по той причине, что ^1H — вообще самый простой и распространенный элемент во Вселенной.

Концентрация изотопов одного и того же элемента в разных средах может существенно различаться. Например, в самом крупном хранилище воды на Земле — Мировом океане — мольная концентрация дейтерия составляет около 156 ppm (parts per million — частей на миллион). Это означает, что на один миллион легких атомов водорода приходится около 156 атомов дейтерия. Концентрация кислорода-18 составляет 2005 ppm.

Очевидно, что при химических реакциях между изотопами разных элементов могут возникать разновидности молекул, различающиеся изотопным составом. Такие разновидности называют «изотопологи». Например, у молекулы воды может существовать четыре изотополога: $^1H_2{}^{16}O$ (самый распространенный), $^1H^2H^{16}O$, $^1H_2{}^{17}O$ и $^1H_2{}^{18}O$ (см. рис. 1 цвет. вклейки).

Можно также представить существование такой молекулы, как, например, $^{1}H^{2}H^{18}O$. Однако такие комбинации обычно не принимаются во внимание. Действительно, поскольку распространенность атомов дейтерия и кислорода-18 в воде очень невелика, вероятность встретить комбинацию $^{1}H^{2}H^{18}O$ составляет порядка 3×10^{-7}. Кроме того, молекулы воды постоянно обмениваются между собой атомами, поэтому при возникновении молекулы, содержащей два тяжелых изотопа, в результате обмена с соседними легкими молекулами вскоре образуются две молекулы, каждая из которых будет содержать лишь один тяжелый изотоп.

Исключением является так называемая тяжелая вода D_2O, но ее получают искусственно, в природе она не встречается.

Обратите внимание на то, что концентрация молекул $^{1}H^{2}H^{16}O$ составляет около 312 ppm, т.е. в два раза больше, чем концентрация атомов дейтерия в воде. Это связано с тем, что каждая молекула воды содержит два атома водорода.

В литературе часто можно встретить выражения «изотопы воды» или «водные изотопы», когда имеются в виду изотопологи. Строго говоря, эти выражения некорректны, поскольку понятие «изотопы» относится к ядрам либо к атомам, но не к молекулам. Тем не менее будем считать такое упрощение допустимым в качестве научного сленга.

1.1. Относительный изотопный состав и изотопные стандарты

В изотопной геохимии принято выражать изотопный состав не через абсолютную концентрацию тяжелых изотопов в изучаемом образце, а относительно концентрации этих изотопов в «изотопном стандарте» — образце изучаемого вещества, принятого за эталон.

Такой подход связан с повсеместно применяемой методикой масс-спектрометрических измерений, при которой концентрация тяжелых изотопов в образце сравнивается с концентрацией этих изотопов в стандарте. Этот метод позволяет довольно точно определить относительную изотопную концентрацию данного образца, но при этом абсолютная концентрация тяжелых изотопов в этом образце известна с существенно большей погрешностью по той простой причине, что значение изотопного состава стандарта также имеет свою собственную погрешность. Иными словами, в системе координат, связанной с нашим изотопным стандартом, мы можем достаточно точно определять относительный изотопный состав, но при этом должны иметь в виду, что сама система координат может быть сдвинута относительно истинного значения абсолютной концентрации тяжелых изотопов.

При изучении изотопного состава воды основным изотопным стандартом является VSMOW-2 — Vienna Standard Mean Ocean Water (стан-

дартная средняя океаническая вода), приготовленный, как следует из названия, из морской воды. Изготовлением и распространением стандартов занимается Лаборатория изотопной гидрологии при МАГАТЭ в Вене, Австрия (http://www—naweb.iaea.org/napc/ih/IHS_programme_ihl.html). Цифра 2 означает, что нынешний стандарт средней океанической воды — второй по счету, так как первый стандарт, изготовленный еще в 1960-х годах, уже закончился.

Стандарт VSMOW-2 характеризуется следующими значениями изотопного состава:

концентрация ^{2}H равна 155,76 ± 0,1 ppm;

концентрация ^{18}O равна 2005,20 ± 0,43 ppm;

концентрация ^{17}O равна 379,9 ± 1,6 ppm.

Для того чтобы выразить изотопный состав образца относительно SMOW, используется следующая формула:

$$\delta = \frac{R_{обр} - R_{ст}}{R_{ст}} \cdot 1000, \qquad (1)$$

где δ — δD, $\delta^{18}O$ либо $\delta^{17}O$ соответственно, $R_{обр}$ и $R_{ст}$ — абсолютная концентрация дейтерия, кислорода-18 либо кислорода-17 в образце и стандарте SMOW соответственно. Умножение на 1000 означает, что изотопный состав выражается в промилле.

Помимо VSMOW-2, МАГАТЭ производит два изотопно более легких (т.е. содержащих меньше тяжелых изотопов) стандарта: SLAP-2 и GISP. В табл. 1 приведены значения изотопного состава этих стандартов относительно SMOW.

Таблица 1

Изотопные значения стандартов воды МАГАТЭ относительно SMOW

Стандарт	δD	$\delta^{18}O$	$\delta^{17}O$
VSMOW-2	0 ± 0,3 ‰	0 ± 0,02 ‰	0 ‰
GISP	–189,5 ± 1,2 ‰	–24,76 ± 0,09 ‰	–13,16 ± 0,05 ‰
SLAP-2	–427,5 ± 0,3 ‰	–55,50 ± 0,02 ‰	–29,7 ‰

Изотопный состав SMOW по определению равен нулю, а изотопный состав подавляющего большинства природных вод Земли в этой системе координат является отрицательным (по причинам, о которых будет подробно рассказано ниже).

Например, если изотопный состав ($\delta^{18}O$) равен –55,5 ‰, это означает, что в данной воде концентрация атомов кислорода-18 на 5,55 % меньше, чем в SMOW, т.е. составляет 1893,9 ppm.

Более подробно о характеристиках каждого стандарта можно узнать на сайте МАГАТЭ: https://nucleus.iaea.org/rpst/ReferenceProducts/ReferenceMaterials/Stable_Isotopes/2H18O—water—samples/index.htm.

Большинство изотопных лабораторий в своей повседневной работе используют не стандарты МАГАТЭ, а собственноручно изготовленные рабочие стандарты. Это делается по двум причинам: вследствие большой стоимости стандартов МАГАТЭ, а также из-за того, что рабочий стандарт должен быть как можно ближе по изотопному составу к измеряемым образцам.

Независимо от используемого рабочего стандарта результаты изотопных измерений потом всегда пересчитываются относительно SMOW. В этой связи необходимо отметить, что арифметические действия со значениями изотопного состава, выраженными в δ, необходимо выполнять с осторожностью, учитывая особенности арифметических действий с процентными значениями. Например, если образец А имеет изотопный состав, равный –100 ‰ относительно стандарта Б, который, в свою очередь, имеет изотопный состав, равный –100 ‰ относительно SMOW, то изотопный состав образца А относительно SMOW равен –190 ‰. Поэтому для расчетов изотопного состава предпочтительно использовать абсолютную концентрацию тяжелых изотопов.

1.2. Фракционирование изотопов. Коэффициенты фракционирования

Изотопный метод основан на том факте, что вследствие небольшого различия массы изотопы немного по-разному ведут себя при фазовых переходах (испарение — конденсация, таяние — замерзание) и некоторых других физических процессах. Это приводит к так называемому фракционированию, т.е. разделению тяжелых и легких изотопов. Если бы такого разделения не существовало, изотопный состав воды во всей гидросфере Земли был бы одинаков.

Рассмотрим фракционирование изотопов на примере простой замкнутой системы, состоящей из воды и водяного пара (см. рис. 2 цвет. вклейки).

В начале эксперимента мы имеем некоторый объем воды с изотопным составом $R_в$, где R — абсолютная концентрация тяжелых изотопов, как в формуле (1) (рис. 2 *а*). Предположим также, что воздух над нашей жидкостью совершенно сухой. Сразу после начала процесса испарения мы увидим, что первая порция водяного пара оказывается обедненной тяжелыми изотопами по сравнению с водой (рис. 2 *б*). Это происходит из-за различия в скорости движения тяжелых и легких молекул.

Действительно, кинетическая энергия молекул пропорциональна их массе и скорости. Поскольку средняя кинетическая энергия молекул

одинакова, тяжелые молекулы движутся медленнее легких. Легким молекулам легче вырваться из жидкости и перейти в газообразную фазу. Кроме того, имеет значение тот факт, что более легкие молекулы легче диффундируют через воздушную среду, удаляясь от поверхности испарения (т.е. имеют больший коэффициент диффузии). Поскольку система замкнутая и доступный объем ограничен, со временем тяжелые молекулы «догонят» легкие, и концентрация тяжелых молекул в водяном паре немного увеличится.

В какой-то момент водяной пар достигает состояния насыщения при данных условиях (рис. 2 *в*). Это означает, что число молекул, покидающих жидкость, становится равным числу молекул, возвращающихся обратно из водяного пара в жидкость. Тяжелые молекулы достигают насыщения при меньшей их концентрации в воздухе по сравнению с легкими молекулами, поскольку им труднее покинуть жидкость и легче в нее вернуться. Поскольку концентрация молекул воды определяет давление водяного пара (наряду с температурой), то можно также сказать, что давление насыщенного водяного пара, состоящего из тяжелых молекул воды, *меньше* давления насыщенного водяного пара, состоящего из легких молекул, при данной температуре.

Таким образом, в условиях термодинамического равновесия между водой и находящимся над ее поверхностью водяным паром концентрация тяжелых изотопов в водяном паре будет меньше, чем их концентрация в воде:

$$R_{\text{п}} < R_{\text{в}}.$$

Отношение между этими двумя величинами называется коэффициентом фракционирования и обычно обозначается греческой буквой α:

$$\alpha = R_{\text{в}} / R_{\text{п}}. \qquad (2)$$

Вообще, понятие «коэффициент фракционирования» используют, чтобы охарактеризовать изменение изотопного состава при любых фазовых переходах, например вода — водяной пар, вода — лед, пар — лед. Иногда, чтобы уточнить, о каком именно коэффициенте фракционирования идет речь, к символу α добавляют соответствующие индексы (в—п, в—л, п—л и т.д.).

Если речь идет о фракционировании между водой и водяным паром, находящимися в равновесии (т.е. водяной пар находится в состоянии насыщения при данной температуре), говорят о «равновесном коэффициенте фракционирования».

В природе испарение редко происходит в равновесных условиях, поскольку относительная влажность воздуха, как правило, существенно

меньше 100 % (т.е. водяной пар далек от состояния насыщения). Если бы система была замкнутая, то рано или поздно равновесие бы наступило, но в реальных условиях этого не происходит. В этом случае наблюдается ситуация, изображенная на рис. 2 *б*, когда водяной пар сильнее обеднен тяжелыми изотопами, чем было бы при равновесных условиях, т.е. эффективный коэффициент фракционирования больше равновесного. Такое дополнительное фракционирование, связанное с большей скоростью протекания процесса (в данном случае испарения) для легких молекул по сравнению с тяжелыми, называют «кинетическим фракционированием».

Для того чтобы определить коэффициенты фракционирования, в большинстве случаев прибегают к лабораторным экспериментам: берут воду с известным изотопным составом, в замкнутой системе при определенной температуре уравновешивают воду и находящийся над ней водяной пар, а затем измеряют изотопный состав этого пара. Оказывается, что равновесный коэффициент фракционирования экспоненциально зависит от температуры, причем чем выше температура, тем меньше коэффициент фракционирования. Обратная зависимость связана с тем, что чем выше кинетическая энергия молекул, тем меньше относительная разница их скоростей движения.

Более того, при одних и тех же условиях коэффициенты фракционирования для кислорода-18 и для дейтерия также различаются. Например, для системы пар — вода были получены следующие значения α_e (*Majoube,* 1971):

для кислорода-18

$$\ln(\alpha_e) = \frac{1137}{T^2} - \frac{0,4156}{T} - 0,002067\ , \qquad (3)$$

для дейтерия

$$\ln(\alpha_e) = \frac{24844}{T^2} - \frac{76,248}{T} - 0,0500\ . \qquad (4)$$

Здесь и далее T — температура в кельвинах, а индекс e (*equilibrium*) указывает на то, что речь идет о равновесных коэффициентах фракционирования.

Эти зависимости были экспериментально определены для положительных температур. Однако в природе вода часто существует в жидком виде при температуре ниже 0 ºС: например, в облаках переохлажденные капли воды могут существовать при температуре до –40 ºС. По этой причине необходимо знать коэффициенты фракционирования вода — пар для отрицательных температур. Для кислорода-18 эксперименталь-

ных данных нет, поэтому мы вынуждены использовать уравнение (3), а для дейтерия такая зависимость была получена в работе *Merlivat & Nief* (1967) вплоть до температуры –20 ºС:

$$\ln(\alpha_e) = \frac{15013}{T^2} - 0,09738 . \quad (5)$$

Для системы лед — пар наиболее надежные значения были получены в работе *Ellehoj e.a.* (2013) для диапазона температур от 0 до –40 ºС:

для кислорода-18

$$\ln(\alpha_e) = \frac{8312,5}{T^2} - \frac{49,192}{T} + 0,0831 , \quad (6)$$

для дейтерия

$$\ln(\alpha_e) = \frac{48888}{T^2} - \frac{203,10}{T} + 0,2133 . \quad (7)$$

Что касается кислорода-17, то его равновесные коэффициенты фракционирования (как в системе пар — вода, так и в системе пар — лед) связаны с коэффициентами фракционирования для кислорода-18 (*Landais e.a.,* 2009):

$$\ln ({}^{17}\alpha_e) = 0,529 \ln ({}^{18}\alpha_e). \quad (8)$$

На рис. 3 (см. цвет. вклейку) значения коэффициентов фракционирования по уравнениям (3) — (7) показаны в графическом виде. Прежде всего, обращает на себя внимание тот факт, что коэффициенты фракционирования при данной температуре существенно больше для дейтерия, чем для кислорода-18. Например, при температуре 0 ºС коэффициент фракционирования в системе вода — пар равен 1,012 для кислорода-18 и 1,11 для дейтерия. Это означает, что водяной пар в равновесии с водой при температуре 0 °С будет обеднен кислородом-18 на 12 ‰, а дейтерием — на 100 ‰. Именно благодаря этому для одного и того же образца значения δD, как правило, на порядок больше по модулю, чем значения $\delta^{18}O$.

Фракционирование изотопов имеет место при всех фазовых переходах. Выше было рассмотрено фракционирование при испарении воды. При конденсации воды концентрация тяжелых молекул в воде становится больше, чем в водяном паре, по той же причине, что и при испарении. Отличие от испарения в том, что конденсация в природе обычно протекает при равновесных условиях: она начинается, когда относительная влажность воздуха достигает 100 %, и перенасыщения воздуха водяным паром не происходит — вся лишняя влага сразу переходит в жидкую фазу. Таким образом, изотопное фракционирование при конденсации характеризуется равновесными коэффициентами (см. уравнения (3) и (4)).

Сублимация (возгонка) льда (переход из твердого состояния в газообразное, минуя жидкую фазу) не сопровождается изотопным фракционированием. Это происходит по следующей причине. Представим себе чистый монолитный лед, с поверхности которого испаряется тонкий (толщиной несколько сотен или тысяч молекулярных слоев) слой. Как и в случае с испарением воды, преимущество при сублимации получат легкие молекулы. Значит, на поверхности льда после сублимации повысится концентрация тяжелых молекул. Однако вследствие крайне низкой скорости диффузии молекул воды во льду, эти тяжелые молекулы не успеют переместиться в более глубокие слои льда и будут удалены при сублимации следующего слоя льда. Таким образом, в процессе сублимации оставшийся лед не становится обогащенным тяжелыми молекулами. В жидкой же воде скорость перемещения молекул гораздо выше, поэтому в процессе испарения в оставшейся воде происходит накопление тяжелых изотопов.

Однако это касается лишь монолитного льда. Если речь идет о сублимации снега (пористого материала, проницаемого для воздуха), оставшийся после сублимации снег по ряду причин оказывается обогащен тяжелыми изотопами (см. п. 3.2.4).

Обратная сублимация (переход из газообразного состояния в твердое) сопровождается изотопным фракционированием. Как и в случае с конденсацией, преимущество имеют тяжелые изотопы, которые преимущественно накапливаются в твердой фазе (лед). Однако в отличие от конденсации обратная сублимация протекает в условиях перенасыщения воздуха водяным паром, поэтому этот процесс сопровождается кинетическими изотопными эффектами (см. п. 2.3).

Таяние льда не приводит к изотопному фракционированию по той же причине, что и сублимация.

Наконец, замерзание воды сопровождается изотопными эффектами, причем во льду преимущественно концентрируются тяжелые изотопы, а оставшаяся жидкость обогащается легкими изотопами. Однако имеет значение скорость замерзания: если процесс идет слишком быстро, легкие молекулы, накопившиеся в жидкости вблизи раздела вода — лед, не успеют переместиться в более глубокие слои воды и будут захвачены фронтом замерзания. В результате эффективный коэффициент фракционирования будет тем ниже, чем выше скорость замерзания. При достаточно низкой скорости замерзания коэффициент фракционирования будет равен равновесному: 1,0208 для δD и 1,003 для $\delta^{18}O$ (*Souchez & Jouzel,* 1984).

Можно сформулировать простой мнемонический прием для запоминания основного правила изотопного фракционирования: при фазовых

переходах менее подвижные тяжелые изотопы стремятся остаться в менее подвижной фазе (во льду в системах пар — лед и вода — лед и в воде в системе пар — вода).

Необходимо сделать уточнение, касающееся фракционирования изотопов в том случае, если процесс идет в закрытой системе. Исследователи, занимающиеся сбором изотопных проб, нередко переживают из-за того, что замерзание и таяние образцов могло повлиять на их изотопный состав. Чтобы ответить на этот вопрос, представим, что в нашем мысленном эксперименте, показанном на рис. 2, вода полностью испарилась. Очевидно, что, согласно закону сохранения массы, изотопный состав водяного пара в конце процесса будет равен изотопному составу воды в начале процесса — просто потому, что общее число легких и тяжелых молекул не изменилось. Иными словами, какие бы процессы не происходили в закрытой системе, средний изотопный состав вещества в ней остается неизменным.

Инструкция по сбору образцов воды для анализа изотопного состава приведена в приложении 1.

2. ИЗОТОПНОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ В ХОДЕ ГЛОБАЛЬНОГО КРУГОВОРОТА ВОДЫ

В этом разделе мы проследим преобразования изотопного состава влаги, начиная от образования воздушной массы в тропической зоне Мирового океана и до выпадения твердых осадков в полярных широтах Земли.

2.1. Испарение влаги с поверхности Мирового океана

Источником водяного пара атмосферы так или иначе является испарение с подстилающей поверхности — Мирового океана и, в меньшей степени, континентов. Поэтому в основе моделирования изотопного состава атмосферной влаги лежит уравнение

$$R_{\text{п}} = \frac{R_{\text{в}}}{\alpha}, \tag{9}$$

связывающее изотопный состав водяного пара и воды коэффициентом фракционирования. Испарение с поверхности Мирового океана, как правило, происходит в неравновесных условиях — об этом свидетельствует тот факт, что влажность воздуха над океаном обычно не достигает 100 %. Таким образом, коэффициент α должен учитывать «кинетические эффекты» изотопного фракционирования (см. п. 1.2). Решение было предложено в работе *Merlivat & Jouzel* (1979), в которой коэффициент α представлен в виде

$$\alpha = \alpha_e \alpha_k, \tag{10}$$

где α_e — равновесный коэффициент фракционирования, который может быть получен из уравнений (3) и (4), а α_k — кинетический коэффициент фракционирования, который, в свою очередь, определяется следующим образом:

$$\alpha_k = \frac{1-kh}{1-k}, \tag{11}$$

где h — относительная влажность воздуха (относительно температуры поверхности океана) в долях единицы (от 0 до 1), а k — коэффициент, учитывающий молекулярную и турбулентную диффузию молекул воды в воздухе.

Мерлива и Жузель (*Merlivat & Jouzel*, 1979) показали, что этот коэффициент изменяется в пределах от 0,003 до 0,007 (для кислорода-18) и зависит от скорости ветра над поверхностью океана: чем больше скорость ветра, тем интенсивнее турбулентный перенос влаги и тем сильнее кинетические эффекты. При этом значения k для дейтерия и кислорода-18 связаны соотношением $k_{\text{D}} / k_{18} = 0{,}88$, которое определяется различием

коэффициентов диффузии для разных типов молекул. Значения k для кислорода-17 и кислорода-18 связаны соотношением $k_{17} / k_{18} = 0{,}518$.

Нетрудно заметить, что $\alpha_k \geq 1$ (т.е. кинетические эффекты усиливают изотопное фракционирование), причем тем больше, чем больше k и чем меньше h. В случае если $h = 1$ (воздух насыщен водяным паром), коэффициент α_k равен единице и эффективный коэффициент фракционирования (10) равен равновесному.

Если мы выразим изотопный состав в единицах δ, то уравнение (9) с учетом уравнений (1), (10) и (11) примет следующий вид:

$$\frac{\delta_{\text{п}}}{1000} + 1 = \left(\frac{\delta_{\text{в}}}{1000} + 1 \right) \frac{1}{\alpha_e} \cdot \frac{1-k}{1-kh} \,. \qquad (12)$$

Таким образом, изотопный состав начальной порции влаги, формирующейся над поверхностью океана, определяется тремя параметрами: температурой воздуха, которая определяет значение равновесного коэффициента фракционирования через уравнения (3) и (4), а также влажностью воздуха и ветровым режимом, которые отвечают за кинетический коэффициент фракционирования.

2.2. Формирование жидких осадков

Для того чтобы воздушная масса, содержащая влагу в виде водяного пара, начала давать осадки, она должна охладиться до такой температуры, при которой водяной пар достигает состояния насыщения и избыток влаги начинает конденсироваться, образуя капли жидкой воды. В природе воздушная масса может охладиться в результате вертикального подъема (за счет конвекции либо в атмосферном фронте) или за счет радиационного охлаждения. Давление насыщенного водяного пара над поверхностью воды может быть достаточно точно рассчитано по формуле Магнуса:

$$p_{ew} = 610{,}6 e^{\left(\frac{17{,}57T}{241{,}9+T} \right)}, \qquad (13)$$

где индекс w указывает на то, что речь идет о равновесии пара и воды, а T — температура воздуха (ºС).

Даже после того как водяной пар достиг состояния насыщения, образование осадков не начинается, поскольку воздушная масса может содержать значительное количество влаги в виде жидких капель (доказательством чего является тот факт, что далеко не всегда из облаков идет дождь). Для того чтобы началось выпадение осадков, нужно дополнительное понижение температуры, в результате которого количество жидкой влаги в облаке достигнет критического значения.

В отличие от процессов испарения конденсация всегда имеет место при равновесных условиях, поскольку для начала процесса конденсации по определению требуется, чтобы влажность воздуха была равна 100 % при данной температуре. В любой момент времени изотопный состав водяного пара и изотопный состав жидкой влаги в облаке связаны друг с другом равновесным коэффициентом фракционирования, а изотопный состав осадков равен изотопному составу жидкой влаги облаков. Таким образом, изотопный состав жидких осадков равен (*Salamatin e.a.*, 2004):

$$\frac{\delta_{\text{в}}}{1000}+1=\frac{\alpha_e(1)+L_0}{1+\alpha_e L_0}\left(\frac{\delta_{\text{п}}}{1000}+1\right), \qquad (14)$$

где L_0 — предельная доля жидкой влаги, которая может находиться в облаке.

Поскольку вода, находящаяся в равновесии с водяным паром, имеет бóльшую концентрацию тяжелых изотопов по сравнению с паром, то при выпадении осадков воздушная масса преимущественно теряет тяжелые изотопы, а оставшаяся в ней влага немного обогащается легкими изотопами. По мере того как облако теряет влагу, изотопный состав оставшейся в облаке влаги (а значит, и выпадающих из облака осадков) становится все более и более легким (рис. 4 цвет. вклейки). Этот процесс, иногда называемый «изотопным исчерпыванием», по сути представляет собой дистилляцию.

Легко заметить, что если $L_0 = 0$, т.е. вся вновь образовавшаяся жидкая влага сразу удаляется из облака, то первая дробь правой части уравнения (14) обращается в α_e. Если $L_0 > 0$, то вновь сконденсировавшаяся влага частично смешивается с уже имеющейся в облаке влагой, обладающей чуть более тяжелым изотопным составом. Поэтому при $L_0 > 0$ изотопное исчерпывание протекает не так быстро, как было бы при мгновенном удалении влаги из облака. Иными словами, эффективный коэффициент фракционирования становится меньше α_e. Расчеты с помощью простой изотопной модели (*Salamatin e.a.*, 2004) показывают, что реалистичные значения изотопного состава жидких осадков могут быть получены при L_0 порядка 0,1.

2.3. Формирование твердых осадков

В какой-то момент температура воздушной массы опускается ниже критического значения, когда влага уже не может существовать в жидком виде. Заметим, что эта температура существенно ниже нуля градусов.

Изотопные процессы в ледяном облаке существенно отличаются от тех, что протекают в водяном (капельном) облаке. Во-первых, для

роста ледяных кристаллов необходимо перенасыщение водяного пара над льдом (в отличие от капель воды, которые растут в термодинамическом и изотопном равновесии с водяным паром), что приводит к специфическим кинетическим изотопным эффектам. Во-вторых, поскольку диффузия молекул в твердом теле (в ледяном кристалле) происходит на несколько порядков медленнее, чем в жидкости и тем более в газе, можно пренебречь молекулярным (а значит, и изотопным) обменом ледяных кристаллов с окружающим водяным паром. Иными словами, даже если после своего образования ледяной кристаллик остался в облаке, мы можем считать, что он покинул систему, поскольку в дальнейших изотопных преобразованиях он уже не участвует.

Первая модель, описывающая изотопный состав твердых осадков, была предложена Жузелем и Мерлива (*Jouzel & Merlivat*, 1984):

$$\frac{\delta_{\text{л}}}{1000}+1=\alpha_e\alpha_k\left(\frac{\delta_{\text{п}}}{1000}+1\right), \qquad (15)$$

где α_e — равновесный коэффициент фракционирования для системы пар — лед (см. уравнения (6) и (7)), а α_k — кинетический коэффициент фракционирования при образовании твердых осадков:

$$\alpha_k=\frac{S_i}{1+\alpha_e(S_i-1)\dfrac{D}{D'}}. \qquad (16)$$

Здесь D / D' — отношение констант диффузии легких и тяжелых молекул воды в воздухе: значение D / D' равно 1,0285 для $H_2{}^{18}O$, 1,0251 для $HD^{16}O$ (*Merlivat*, 1978) и 1,01466 для $H_2{}^{17}O$ (*Landais e.a.*, 2006). Параметр S_i характеризует перенасыщение водяного пара над льдом. Он показывает, во сколько раз парциальное давление водяного пара превышает давление насыщенного водяного пара над поверхностью льда, которое, в свою очередь, можно рассчитать по формуле Магнуса:

$$p_{ei}=610,6e^{\left(\frac{22,48T}{273,15+T}\right)} \qquad (17)$$

(сравните с уравнением (13)).

Параметр S_i вносит самую большую неопределенность в моделирование изотопного состава твердых осадков, поскольку значение перенасыщения водяного пара неизвестно. Жузель и Мерлива (*Jouzel & Merlivat*, 1984) предложили аппроксимировать этот параметр через температуру воздуха:

$$S_i=a-bT, \qquad (18)$$

где a и b — константы. Как правило, значение a принимается равным единице, а значение b подбирается таким образом, чтобы подогнать изо-

топный состав осадков по модели к реально наблюдаемому изотопному составу. В литературе встречаются значения b в диапазоне от 0,002 до 0,007 (*Schoenemann e.a.*, 2014). При таких значениях b и при значениях температуры от 0 до –50 ºС возможный диапазон значений S_i составляет от 1 до 1,35 (т.е. перенасыщение пара составляет от 0 до 35 %). Обратите внимание на то, что S_i возрастает с увеличением b и понижением температуры воздуха.

Альтернативный подход был разработан в работе *Salamatin e.a.* (2004), в которой было высказано предположение о том, что значение парциального давления водяного пара равно промежуточному значению между давлением насыщенного водяного пара над льдом и над водой:

$$p = \sigma\, p_{ew} + (1 - \sigma)\, p_{ei}, \qquad (19)$$

где σ — весовой коэффициент от 0 до 1, а p_{ew} и p_{ei} — давление насыщенного водяного пара над водой и над льдом соответственно (см. уравнения (13) и (17)).

Второй подход согласуется с первым (см. уравнение (18)) при $\sigma \approx 0{,}5$.

Значение кинетического коэффициента (см. уравнение (16)) меньше единицы. Это означает, что в результате кинетических процессов при образовании твердых осадков изотопное фракционирование оказывается чуть меньше, чем было бы при равновесных условиях (см. рис. 3 цвет. вклейки). Напомним, что при испарении влаги с поверхности океана (см. уравнение (12)) эффект обратный: там кинетические процессы приводят к усилению изотопного фракционирования. Это объясняется тем, что кинетические процессы всегда усиливают перенос легких изотопов. При испарении поток молекул направлен от воды к атмосфере, оставшаяся жидкость обогащается тяжелыми изотопами, водяной пар — легкими, а кинетические процессы помогают легким молекулам покинуть воду, т.е. усиливают фракционирование. При обратной сублимации (переходе воды из газообразного в твердое состояние) поток молекул направлен из атмосферы ко льду, лед обогащается тяжелыми молекулами, а оставшийся водяной пар — легкими, но кинетические процессы способствуют переносу легких молекул ко льду, т.е. ослабляют фракционирование.

Между капельными и ледяными облаками существует промежуточный тип — смешанные облака, в которых сосуществуют все три фазы, что приводит к довольно сложным изотопным преобразованиям. Давление водяного пара в них составляет промежуточное значение между p_{ei} и p_{ew}, и, таким образом, наблюдается недонасыщение воздуха влагой относительно капель воды и перенасыщение относи-

тельно ледяных кристаллов. Капли начинают испаряться, но благодаря малому размеру капель и относительно большой скорости диффузии молекул в воде можно считать, что капли сохраняют изотопное равновесие с водяным паром. Одновременно с этим начинается рост ледяных кристаллов, сопровождающийся кинетическими изотопными процессами. Первая модель, описывающая изотопные преобразования в смешанных облаках, была представлена в работе *Ciais & Jouzel* (1994), а в дальнейшем оптимизирована в работе *Salamatin e.a*. (2004).

Работу *Salamatin e.a.* (2004) также можно рекомендовать тем, кто хочет более детально разобраться в моделировании изотопного состава осадков.

2.4. Изотопно-температурная зависимость

На рис. 4 (см. цвет. вклейку) схематично показано изменение изотопного состава атмосферной влаги и атмосферных осадков при движении воздушной массы из района формирования в полярные широты. Как было показано ранее, при выпадении осадков из воздушной массы в первую очередь вымываются тяжелые изотопы. В любой момент времени концентрация тяжелых изотопов в осадках выше, чем в облаке, и ниже, чем у предыдущей порции осадков.

Движущей силой изотопного исчерпывания, как и всего процесса осадкообразования, является понижение температуры воздушной массы. Чтобы заставить воздух отдать влагу, необходимо понизить его температуру до такого уровня, при котором давление водяного пара окажется равным значению при насыщении. Когда воздух избавится от всей лишней влаги, необходимо еще больше понизить температуру, чтобы получить следующую порцию осадков.

Именно таким образом формируется зависимость между изотопным составом и температурой воздуха: чем ниже температура, тем больше влаги потеряет воздушная масса, тем ниже — за счет изотопного исчерпывания — будет концентрация тяжелых изотопов в осадках.

На рис. 5 показана глобальная зависимость между средней годовой температурой воздуха и средним годовым изотопным составом осадков по данным различных метеостанций Земли — от тропических широт до Гренландии и Антарктиды (*Dansgaard*, 1964).

Из рисунка видно, что в большинстве случаев точки наблюдений укладываются на одну прямую линию. Это свидетельствует об очень тесной связи между этими двумя параметрами, которая описывается линейным уравнением:

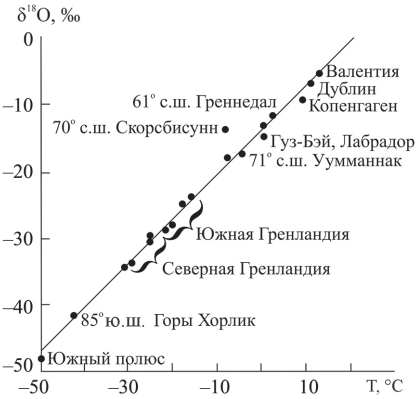

Рис. 5. Зависимость между средним годовым значением изотопного состава осадков и средней годовой температурой воздуха (*Dansgaard*, 1964).

$$\delta^{18}O = 0{,}69\ T - 13{,}6. \qquad (20)$$

Иными словами, при понижении средней годовой температуры воздуха на 1 ºС средний годовой изотопный состав осадков уменьшается на 0,7 ‰ по кислороду-18, или примерно на 5,6 ‰ по дейтерию. Именно на этой зависимости между изотопным составом осадков и температурой основан изотопно-температурный метод палеогеографических исследований.

По мере накопления данных об изотопном составе осадков в различных регионах мира значения коэффициентов уравнения (20) могли изменяться. Также могут наблюдаться различия в изотопно-температурной зависимости между различными регионами планеты. Тем не менее сам факт сильной статистически значимой связи между этими двумя параметрами остается неизменным.

Данные об изотопном составе осадков на планете собираются в рамках совместной программы МАГАТЭ — ВМО GNIP (Global Network of Isotopes in Precipitation): http://www—naweb.iaea.org/napc/ih/IHS_resources_gnip.html.

Связь между температурой воздуха и изотопным составом осадков проявляется в ряде географических закономерностей: в широтном эффекте (понижении изотопного состава осадков при увеличении широты), сезонном эффекте (более низком изотопном составе осадков зимой и более высоком летом) и высотном эффекте (понижении изотопного состава осадков с увеличением высоты над уровнем моря).

Необходимо обратить внимание на одно важное обстоятельство: положительная зависимость между изотопным составом осадков и тем-

пературой воздуха возникает исключительно вследствие эффекта изотопного исчерпывания (см. рис. 4 цвет. вклейки) — последовательного вымывания тяжелых изотопов с осадками при охлаждении воздушной массы. Строго говоря, изотопный состав осадков связан не с температурой конденсации в месте выпадения осадков, а с разностью температур в месте образования воздушной массы и в точке выпадения осадков.

Исследование зависимости между изотопным составом осадков и температурой конденсации при прочих равных условиях, позволяет сделать вывод о том, что связь между ними отрицательная. Действительно, как следует из рис. 3 (см. цвет. вклейку), чем ниже температура, тем выше коэффициент фракционирования и тем выше изотопный состав осадков.

В заключение рассмотрим замыкающую ветвь глобального гидрологического цикла, показанного на рис. 4 (см. цвет. вклейку). Изотопное фракционирование приводит к тому, что содержащийся в атмосфере водяной пар и атмосферные осадки имеют отрицательный изотопный состав. Оставшаяся же влага в соответствии с законом сохранения массы немного обогащена тяжелыми изотопами. Это не означает, что со временем изотопный состав океана становится все более тяжелым, поскольку речной сток и таяние айсбергов приносят изотопно более легкую воду.

В условиях стабильного климата все составляющие водного баланса — испарение с поверхности океана, осадки, речной сток, таяние айсбергов — уравновешивают друг друга в массовом и изотопном отношении. При разных состояниях климатической системы баланс может достигаться при разных значениях изотопного состава отдельных компонентов системы. Так, например, в холодную эпоху — в период максимума последнего оледенения (25—30 тысяч лет тому назад) — объем материкового льда на Земле был гораздо больше, чем сейчас, и соответственно уровень океана был ниже примерно на 120 м (так как общий объем воды на Земле оставался постоянным). Поскольку лед полярных ледников сильно обеднен тяжелыми изотопами, изотопный состав океанической воды был заметно выше (на 1—2 ‰ по $\delta^{18}O$), чем сейчас. Напротив, при современных глобальных климатических изменениях, когда происходит ускоренное таяние горных и полярных ледников, уровень моря повышается, а концентрация тяжелых изотопов в морской воде уменьшается.

2.5. Линия атмосферных осадков. Эксцесс дейтерия

Выше были рассмотрены изотопные преобразования в ходе формирования и выпадения осадков для каждого из изотопов по отдельности.

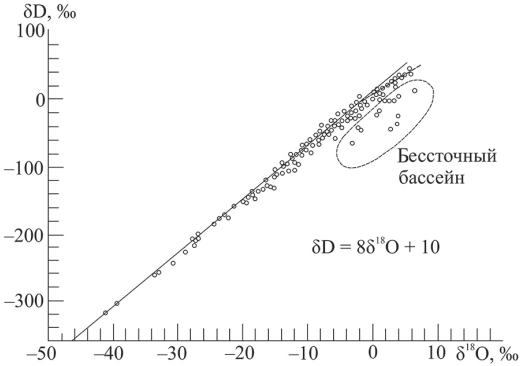

Рис. 6. Глобальная линия атмосферных осадков
(зависимость содержания дейтерия в осадках от содержания кислорода-18)
(*Craig*, 1961).

Давайте теперь посмотрим, как меняется соотношение между δD, $\delta^{18}O$ и $\delta^{17}O$ в ходе этих изотопных преобразований.

Уже в самом начале развития изотопного метода американский ученый Гармон Крейг (*Harmon Craig*) обратил внимание, что содержание дейтерия и кислорода-18 в осадках связано линейной зависимостью (*Craig*, 1961) следующего вида (рис. 6):

$$\delta D = 8 \cdot \delta^{18}O + 10. \qquad (21)$$

Эта линия с наклоном (коэффициентом регрессии) 8 была названа «глобальной линией атмосферных осадков» (GMWL, Global Meteoric Water Line).

Связь между концентрациями δD и $\delta^{18}O$ возникает по той причине, что в ходе изотопного фракционирования обе молекулы — $HD^{16}O$ и $H_2{}^{18}O$ — ведут себя схожим образом. Различие состоит лишь в немного различающихся значениях равновесных и кинетических коэффициентов фракционирования.

Рассмотрим, почему коэффициент регрессии между δD и $\delta^{18}O$ получается равным именно 8. При конденсации водяного пара изотопный состав воды связан с изотопным составом водяного пара следующим соотношением:

$$\frac{\delta_в}{1000} + 1 = \alpha_e \left(\frac{\delta_п}{1000} + 1 \right) \qquad (22)$$

(это уравнение идентично уравнению (14) при $L_0 = 0$). Здесь α_e — равновесный коэффициент фракционирования. Для δD и $\delta^{18}O$ это уравнение

будет идентично, различия будут лишь в значениях коэффициента фракционирования.

На диаграмме $\delta D(\delta^{18}O)$ линия, соединяющая точки, соответствующие изотопному составу пара и жидкости, по определению будет иметь коэффициент регрессии, равный

$$R = \frac{\delta D_{в} - \delta D_{п}}{\delta^{18}O_{в} - \delta^{18}O_{п}}. \qquad (23)$$

Теперь подставим (22) в (23) и получим следующее выражение для наклона линии:

$$R = \frac{\frac{\delta D_{в}}{1000} + 1}{\frac{\delta^{18}O_{в}}{1000} + 1} \cdot \frac{\alpha_{eD} - 1}{\alpha_{e18} - 1}, \qquad (24)$$

где индексы D и 18 относятся к $HD^{16}O$ и $H_2{}^{18}O$.

В момент образования воздушной массы, которое происходит над поверхностью Мирового океана в умеренных и тропических широтах при температуре порядка 20 ºС, отношение $(\alpha_{eD} - 1) / (\alpha_{e18} - 1)$ равно приблизительно 8,7 (см. рис. 3 цвет. вклейки). Левая часть уравнения (24) при слабо отрицательных значениях изотопного состава равна 0,9—0,95, и в итоге значение наклона как раз и получается равным примерно 8. При более низкой температуре конденсации значение α увеличивается, при этом возрастает и отношение $(\alpha_{eD} - 1) / (\alpha_{e18} - 1)$ вплоть до значений порядка 13, а левая часть уравнения (24), напротив, уменьшается до значений порядка 0,6 и ниже. Таким образом, сохраняется значение наклона, близкое к 8. Строго говоря, зависимость $\delta D(\delta^{18}O)$ не вполне линейна. В области низкой температуры конденсации (и низких значений изотопного состава), характерных для центральной Антарктиды, наклон линии $\delta D(\delta^{18}O)$ несколько меньше 8 (до 7,5). Следует отметить, что наклон, близкий к 8, сохраняется в твердых осадках, выпадающих из ледяных облаков в центральной Антарктиде благодаря кинетическому фракционированию. В условиях равновесного фракционирования в системе пар — лед отношение $(\alpha_{eD} - 1) / (\alpha_{e18} - 1)$ было бы равно 11, и наклон был бы равен 6,5—7.

Примечательно, что в уравнении (21) свободный член не равен нулю: при нулевых значениях $\delta^{18}O$ в осадках значения δD в среднем равны 10 ‰ при том, что в морской воде значения как по дейтерию, так и по кислороду 18, приблизительно равны нулю.

Это превышение значений δD над линией с наклоном 8, проходящей через пересечение осей координат, получило название «эксцесс дейте-

рия» и обозначается d-excess или просто *dxs*. Соответственно, *dxs* определяется в виде

$$dxs = \delta D - 8\delta^{18}O. \qquad (25)$$

Значение *dxs* изотопного состава осадков формируется в результате кинетического фракционирования при испарении влаги с поверхности Мирового океана.

Вернемся к п. 2.1. В уравнении (12) участвует кинетический коэффициент *k*, который слегка различается для дейтерия и кислорода-18. Для дейтерия он примерно на 12 % меньше, за счет чего коэффициент кинетического фракционирования (см. уравнение (11)) для дейтерия также чуть меньше. В результате значение отношения $(\alpha_{eD} - 1) / (\alpha_{e18} - 1)$ становится меньше 8, т. е. δD водяного пара становится меньше, чем $8\delta^{18}O$, и согласно формуле (25) значение *dxs* возрастает. Как следует из уравнения (11), этот эффект тем сильнее, чем ниже относительная влажность воздуха *h*.

Для того чтобы было легче представить себе изменения *dxs* в процессе кинетического фракционирования, воспользуемся диаграммой, представленной на рис. 7. Значение *dxs* — превышение значения изотопного состава на диаграмме $\delta D(\delta^{18}O)$ над линией с наклоном, равным 8. Если перемещаться параллельно этой линии, значения *dxs* по определению не изменяются. При испарении имеет место кинетическое фракционирование, при котором изотопный состав водяного пара

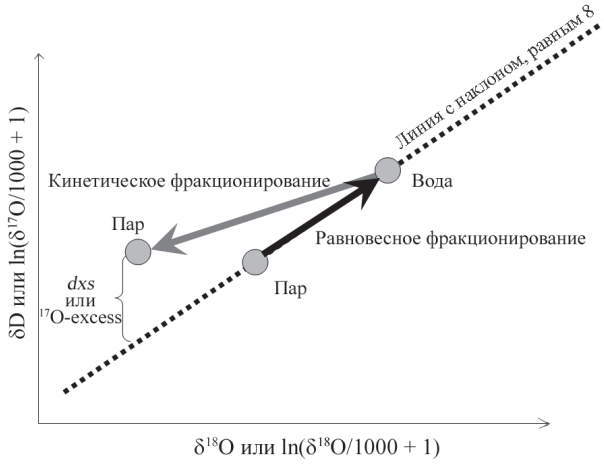

Рис. 7. Схема, иллюстрирующая формирование dxs и ^{17}O-excess водяного пара при испарении воды.

на диаграмме $\delta D(\delta^{18}O)$ отклоняется от изотопного состава воды вдоль линии с наклоном < 8 в сторону меньших значений, что приводит к увеличению *dxs*.

Температура влияет на изотопный состав водяного пара только через равновесный коэффициент фракционирования, как следует из уравнения (12). Как сказано выше, отношение $(\alpha_{eD} - 1) / (\alpha_{e18} - 1)$ чуть больше 8, а левая часть уравнения (24) для морской воды равна 1. Это означает, что, если бы испарение происходило в равновесных условиях, изотопный состав пара отклонялся бы от изотопного состава воды влево с наклоном > 8, что приводило бы к уменьшению *dxs*. Чем ниже температура, тем больше $(\alpha_{eD} - 1) / (\alpha_{e18} - 1)$ и тем меньше *dxs*.

Совместное влияние температуры и влажности воздуха на значения *dxs* при испарении влаги с поверхности океана показано на рис. 8 (*Landais e.a.*, 2009). Из рисунка видно, что основное влияние на значения *dxs* оказывает влажность воздуха. Влияние температуры относительно невелико: при изменении температуры на 20 ºС значения *dxs* изменяются приблизительно на 8 ‰.

Поскольку конденсация влаги в облаках проходит при равновесных условиях, изменения изотопного состава осадков на диаграмме $\delta D(\delta^{18}O)$ располагаются вдоль линии с наклоном, близким к 8, т.е. значения *dxs* в них почти не изменяются, сохраняя информацию, заложенную в момент испарения влаги с поверхности океана. Это привело к идее использовать значения *dxs* в ледяных кернах для реконструкции влажности воздуха над океанами в далеком прошлом (*Jouzel e.a.*, 1982). Однако в дальнейшем оказалось, что этот подход нуждается в корректировке, поскольку значения *dxs* в антарктических ледяных кернах не только несут информацию об источнике влаги, но также и изменяются в зависимости от местных условий (*Vimeux e.a.*, 2002).

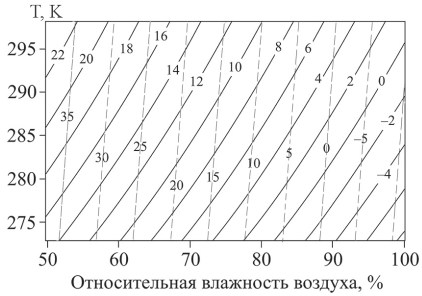

Рис. 8. Зависимость *dxs* (сплошные кривые) и ^{17}O-excess (штриховые кривые) водяного пара от температуры и относительной влажности воздуха (*Landais e.a.*, 2009).

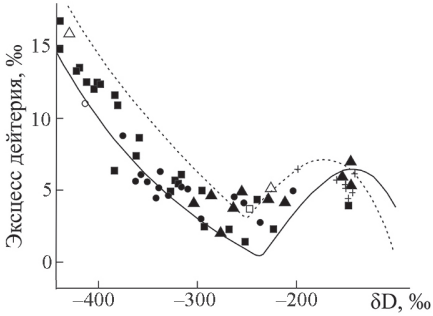

Рис. 9. Значения *dxs* как функция от δD в антарктических осадках и снежном покрове (*Salamatin e.a.*, 2004).

Значками показаны реальные изотопные значения из разных районов Антарктиды. Сплошная и пунктирная линии — результаты двух модельных расчетов изотопного состава осадков.

Для иллюстрации этого на рис. 9 представлено изменение значений *dxs* в антарктическом снегу как функция от δD (*Salamatin e.a.*, 2004). В начале траектории, вплоть до значений δD порядка –250 ‰, значения *dxs* изменяются мало, оставаясь в пределах 5—7 ‰. Впрочем результаты модельных расчетов, также представленные на рисунке, показывают, что даже в диапазоне высоких значений изотопного состава параметр *dxs* нельзя считать неизменным. При δD < –250 ‰, что соответствует значениям средней годовой температуры воздуха ниже примерно –20 ºС, наблюдается резкое увеличение значений *dxs* вплоть до 15—17 ‰, что подтверждается результатами изотопного моделирования. Это объясняется тем, что, как было сказано выше, наклон линии $\delta D(\delta^{18}O)$ в осадках для низких значений температуры становится меньше 8, поэтому при смещении изотопных значений на диаграмме $\delta D(\delta^{18}O)$ влево *dxs* увеличивается тем больше, чем ниже температура воздуха. Кроме того, значения *dxs* оказываются крайне чувствительными к значениям перенасыщения водяного пара S_i в ледяных облаках (см. уравнение (16)), что делает интерпретацию данных *dxs* из глубоких ледяных кернов особенно проблематичной.

Тем не менее *dxs* остается мощным инструментом изотопных исследований, который во многих случаях позволяет реконструировать условия образования осадков (*Masson-Delmotte e.a.*, 2005).

Значения *dxs* в пробах воды нередко могут служить показателем сохранности образцов. В случае негерметичности упаковки во время транспортировки образца от места отбора до лаборатории и последующего хранения образец может подвергнуться частичному испарению,

что приведет к изменению его изотопного состава. Как следует из рис. 7, *dxs* водяного пара возрастает, и, следовательно, значение *dxs* оставшейся воды, наоборот, уменьшается. Таким образом, если один из образцов в серии обнаруживает неожиданно низкое (или даже отрицательное) значение *dxs*, это может служить признаком того, что образец испорчен.

В природных водах отрицательные значения *dxs* также нередко служат показателем испарения — это типично для замкнутых аридных бассейнов, расходная часть баланса массы которых в основном состоит из испарения (см. точки в верхней части рис. 6, лежащие ниже линии атмосферных осадков).

2.6. ^{17}O-excess

Подобно тому как δD и $\delta^{18}O$ в атмосферных осадках тесно связаны друг с другом (см. рис. 6), такая же тесная связь наблюдается и между концентрациями молекул $H_2{}^{18}O$ и $H_2{}^{17}O$ (*Landais e.a.*, 2009) (рис. 10).

Аналогично уравнению (24) наклон линии регрессии между $\delta^{17}O$ и $\delta^{18}O$ может быть определен в виде

$$R = \frac{\frac{\delta^{17}O_в}{1000}+1}{\frac{\delta^{18}O_в}{1000}+1}\frac{\alpha_{e17}-1}{\alpha_{e18}-1}. \qquad (26)$$

В отличие от системы δD($\delta^{18}O$) левая часть уравнения (26) мало отличается от единицы при любых значениях изотопного состава, поэтому наклон определяется отношением $(\alpha_{e17} - 1) / (\alpha_{e18} - 1)$), которое прибли-

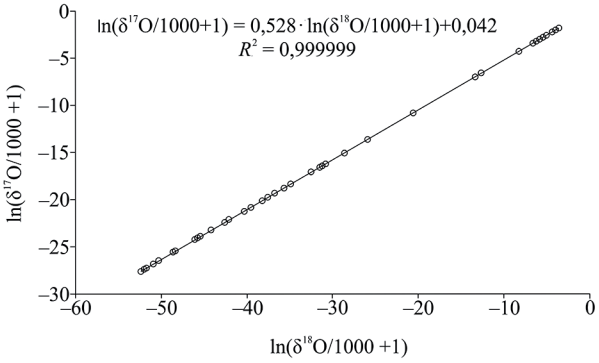

Рис. 10. Зависимость между $\delta^{17}O$ и $\delta^{18}O$ в природных водах в логарифмической шкале (*Landais e. a.*, 2009).

зительно равно 0,528, но незначительно изменяется в зависимости от температуры воздуха. Таким образом, функция $\delta^{17}O(\delta^{18}O)$, как и функция $\delta D(\delta^{18}O)$, нелинейна. Поскольку коэффициенты фракционирования для кислорода-17 и кислорода-18 связаны логарифмической функцией (см. уравнение (8)), то в логарифмической шкале соотношение между $\delta^{17}O$ и $\delta^{18}O$ строго линейно (см. рис. 10). Линия регрессии, аппроксимирующая значения функции $\delta^{17}O(\delta^{18}O)$ в природных водах, имеет в логарифмической шкале наклон 0,528.

Из-за того что коэффициенты фракционирования для $\delta^{17}O$ меньше, чем для $\delta^{18}O$, концентрация кислорода-17 в водяном паре и в осадках выше, чем концентрация кислорода-18. Кинетический коэффициент фракционирования при испарении для кислорода-17 меньше, чем равновесный коэффициент фракционирования (см. п. 2.1), поэтому водяной пар оказывается дополнительно обогащен кислородом-17 по сравнению с водой (см. рис. 7). Это превышение значений $\delta^{17}O$ получило название ^{17}O-excess, по аналогии с *dxs*. В логарифмической шкале ^{17}O-excess определяется следующим образом:

$$\frac{^{17}\text{O-excess}}{10^6} = \ln\left(\frac{\delta^{17}O}{1000}+1\right) - 0,528\ln\left(\frac{\delta^{18}O}{1000}+1\right). \qquad (27)$$

Поскольку правая часть уравнения (27) много меньше единицы, ^{17}O-excess принято выражать в частях на миллион (ppm).

Благодаря тому что ^{17}O-excess определен в логарифмической шкале, его значения не изменяются по мере формирования и выпадения осадков, протекающих при равновесных условиях. Это выгодно отличает этот параметр от величины *dxs*, значение которой в осадках, как было показано выше, незначительно изменяется вдоль траектории воздушной массы вследствие нелинейности функции $\delta D(\delta^{18}O)$. Недостатком параметра ^{17}O-excess является то, что он не обладает свойством аддитивности: например, при смешивании в равных долях двух объемов воды, значения параметра ^{17}O-excess которых равны A и B, значение ^{17}O-excess в смеси не будет равно $(A + B)/2$.

В работе (*Schoenemann e.a.*, 2014) было предложено новое определение *dxs*, рассчитанное в логарифмической шкале, чтобы избавиться от некинетических изменений этого параметра, но к настоящему времени этот подход не получил широкого распространения.

На рис. 8 штриховыми кривыми показаны значения параметра ^{17}O-excess в водяном паре при испарении влаги с поверхности Мирового океана. Из рисунка видно, что кривые почти вертикальны (в отличие от кривых *dxs*), т.е. параметр ^{17}O-excess практически не зависит от тем-

пературы. Это следует из определения параметра ^{17}O-excess, который не меняется при равновесных процессах, а температура поверхности океана влияет на изотопный состав пара только через равновесный коэффициент фракционирования. С другой стороны, ^{17}O-excess очень сильно реагирует на изменения влажности воздуха: при снижении влажности на 10 % ^{17}O-excess изменяется примерно на 10 ppm. Иными словами, ^{17}O-excess ископаемых осадков (ледяных кернов) более надежно, чем *dxs*, может быть использован для реконструкции условий формирования влаги над океаном в прошлом (*Schoenemann e.a.*, 2014).

Однако при попытке интерпретировать значения ^{17}O-excess в ледяном керне со станции Восток за последние 150 тыс. лет (*Landais e.a*., 2008) обнаружилось, что для объяснения наблюдаемых изменений параметра ^{17}O-excess при переходе от максимума последнего оледенения к голоцену требуются нереально большие изменения влажности воздуха над океаном. В качестве решения этой проблемы было высказано предположение, что ^{17}O-excess осадков из ледяных облаков в центральной Антарктиде изменяется в результате кинетических процессов, описанных в п. 2.3. Действительно, анализ пространственной изменчивости изотопного состава снега в Антарктиде показал, что при очень низких значениях δ^{18}O (ниже –50 ‰) наблюдается заметное уменьшение значений ^{17}O-excess (*Landais e.a.*, 2012) — рис. 11 цвет. вклейки. Из-за разности констант диффузии D / D' для молекул $H_2{}^{17}O$ и $H_2{}^{18}O$ кинетический коэффициент фракционирования α_k (см. уравнение (16)) уменьшается для кислорода-18 относительно сильнее, чем для кислорода-17, наклон линии $\delta^{17}O(\delta^{18}O)$ в логарифмической шкале становится > 0,529, и значение ^{17}O-excess уменьшается.

Кроме того, в работе *Winkler e.a*. (2013) было показано, что изменчивость концентрации ^{17}O-excess в снегу на станции Восток может быть связана с притоком стратосферной влаги, отличающейся аномальными значениями параметра ^{17}O-excess.

Таким образом, использование величины ^{17}O-excess как независимого параметра, характеризующего условия в зоне формирования осадков, проблематично в холодной и сухой области центральной Антарктиды, тогда как в более теплых и влажных полярных областях, таких как Гренландия и Западная Антарктида, данные о параметре ^{17}O-excess с успехом применяются для палеоклиматических реконструкций (*Schoenemann e.a*., 2014).

3. СТАБИЛЬНЫЕ ИЗОТОПЫ ВОДЫ В ПАЛЕОКЛИМАТИЧЕСКИХ РЕКОНСТРУКЦИЯХ ПО ДАННЫМ ЛЕДЯНЫХ КЕРНОВ

В предыдущем разделе мы теоретически обосновали связь между температурой воздуха и изотопным составом осадков. В этом разделе мы приведем несколько примеров использования данных о концентрации стабильных изотопов воды в погребенных осадках — ледяных отложениях полярных ледников — для реконструкции изменений температуры воздуха в прошлом, а также расскажем о нескольких наиболее важных источниках погрешностей изотопно-температурного метода.

3.1. Изотопно-температурная калибровка

Во втором разделе были детально изложены физические основы связи изотопного состава осадков с температурой воздуха, а в п. 2.4 представлена глобальная зависимость между средними годовыми значениями изотопного состава осадков и температуры воздуха. В настоящем параграфе будет показано, как значения изотопного состава ледяных отложений полярных ледниковых покровов интерпретируются с точки зрения их связи с температурой воздуха.

В основе метода лежит эмпирически получаемая зависимость между изотопным составом снега и температурой воздуха. Поскольку, как правило, в распоряжении исследователей нет надежных независимых данных о значениях температуры воздуха в точке бурения в далеком прошлом, для установления этой зависимости используют данные о пространственном распределении средней годовой температуры воздуха и изотопного состава поверхностного слоя снега в Антарктиде. Впервые такой подход был использован в работе *Lorius e.a.* (1979).

Действительно, современные исследования подтверждают сильную пространственную корреляцию между изотопным составом снега и температурой воздуха (*Masson-Delmotte e.a.*, 2008) с коэффициентом регрессии 6,3 ‰/ºС для δD и 0,8 ‰/ºС для $\delta^{18}O$. Для примера на рис. 12 приведены изотопно-температурные зависимости для трех пространственных профилей в Восточной Антарктиде (*Ekaykin*, 2003). Наблюдаемые зависимости не только подтверждают существование тесной связи между температурой воздуха и изотопным составом снега в Антарктиде, но и воспроизводятся с помощью простой изотопной модели.

В работе *Petit e.a.* (1999), в которой впервые был реконструирован климат планеты за 420 тысяч лет по данным глубокого ледяного керна со стан-

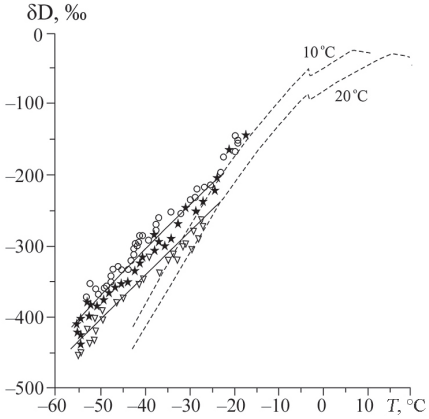

Рис. 12. Зависимость между изотопным составом поверхностного слоя снега в Антарктиде и средней годовой температурой воздуха (*Ekaykin*, 2003).

Значками показаны данные, полученные по разным секторам Антарктиды (профили Мирный — Восток (★), Восток — Южный полюс — Пэтриот Хиллз (△) и Дюмон-д'Юрвиль — Конкордия (○)). Штриховые кривые — результаты моделирования изотопного состава осадков по двум сценариям, отложенные относительно температуры конденсации T_i; сплошные линии — те же результаты моделирования, пересчитанные относительно приземной температуры воздуха T_S в Антарктиде.

Модельные расчеты по двум сценариям различаются заданной температурой поверхности океана в зоне формирования влаги (10 и 20 ºС соответственно).

ции Восток, предложена следующая переходная функция для пересчета данных об изотопном составе глубокого ледяного керна в температуру:

$$\Delta T_i = \frac{\Delta\delta \mathrm{D}_{ice} - C_m \Delta\delta^{18}\mathrm{O}_m}{C_i}. \qquad (28)$$

Здесь $\Delta\delta\mathrm{D}_{ice}$ — изменение изотопного состава льда в прошлом по сравнению с современными значениями, $\Delta\delta^{18}\mathrm{O}_m$ — изменение среднего изотопного состава морской воды в прошлом по сравнению с современными значениями, а C_m — коэффициент, который показывает, насколько изменится изотопный состав осадков ($\delta\mathrm{D}_{ice}$) в Антарктиде при изменении $\delta^{18}\mathrm{O}_m$ на 1 ‰. Пёти с соавторами (*Petit e.a.*, 1999) в качестве значения C_m взяли 8, но позднее с помощью изотопного моделирования было показано, что более корректным значением является 4,8 (*Vimeux e.a.*, 2002).

Наконец, ΔT_i — изменение температуры конденсации в прошлом по сравнению с современными значениями, а C_i — коэффициент регрессии между изотопным составом льда $\delta\mathrm{D}_{ice}$ и температурой конденсации, принятый равным 9 ‰/ºС.

Температура конденсации связана с приземной температурой воздуха соотношением

$$\Delta T_i = 0{,}67\ \Delta T_s. \qquad (29)$$

Уравнение (29) подчеркивает одну из особенностей изотопно-температурного метода: изотопный состав осадков физически связан с температурой конденсации в облаках, которая не равна приземной температуре воздуха, хотя именно с ней, как правило, сопоставляется изотопный состав осадков. В большинстве случаев это не является проблемой, поскольку, хотя температура конденсации значительно ниже приземной температуры воздуха, эти две температуры связаны друг с другом и при изменении климата изменяются параллельно. В то же время, для центральной Антарктиды характерно наличие мощного слоя приземной температурной инверсии радиационного происхождения, при которой с увеличением высоты температура воздуха повышается. Кроме того, в центральной Антарктиде достаточно сложно определить эффективную температуру конденсации, в том числе потому, что значительная часть осадков выпадает в виде так называемых осадков из ясного неба, ледяных игл (*Ekaykin*, 2003). В качестве оценки эффективной температуры конденсации была принята температура воздуха на верхней границе слоя инверсии. Уравнение (29) как раз и связывает изменение температуры на верхней границе инверсии с изменением приземной температуры воздуха. Разница между приземной температурой T_s и температурой конденсации T_i в Антарктиде проиллюстрирована на рис. 12.

Значение коэффициента C_i, связывающего температуру конденсации и изотопный состав осадков, может быть получено с помощью простых изотопных моделей (*Vimeux e.a.*, 2002; *Salamatin e.a.*, 2004) либо более сложных моделей циркуляции атмосферы с встроенным модулем расчета фракционирования изотопного состава влаги (*Masson-Delmotte e.a.*, 2008). Обратите внимание на то, что значение этого коэффициента, равное 9 ‰/ºС, согласуется с указанным выше коэффициентом регрессии между приземной температурой воздуха и изотопным составом снега (6,3 ‰/ºС для δD) с учетом отношения $\Delta T_i / \Delta T_s = 0{,}67$ (см. уравнение (29)).

В том случае, когда речь идет о реконструкции климата за последние несколько сотен или первые тысячи лет, применяется иная методика. Во-первых, когда речь идет о текущей теплой эпохе — голоцене, можно принять изотопный состав морской воды равным современному. Во-вторых, для изотопно-температурной калибровки в этом случае применяется экспериментальная зависимость между временно́й изменчивостью изотопного состава снежно-фирновых отложений и инстру-

ментально измеренной температурой воздуха на близлежащей станции. В случае если поблизости от пункта бурения льда нет ни одной метеостанции, используются данные так называемого атмосферного реанализа — поля метеорологических величин, рассчитанные с помощью моделей циркуляции, настроенных таким образом, чтобы воспроизводить имеющиеся данные наблюдений (*Uppala e.a*., 2005).

В каждом конкретном случае коэффициенты регрессии между изотопным составом и температурой воздуха оказываются разными, составляя от 2 до 7 ‰/ºС для δD (см. обзор в работе *Stenni e.a*. (2016)). Причины расхождения между этими коэффициентами и коэффициентами пространственной изотопно-температурной зависимости в Антарктике кроются в различных факторах, осложняющих связь между изотопным составом и температурой воздуха (см. п. 3.2).

3.2. Факторы, влияющие на зависимость между изотопным составом ледяных отложений и температурой воздуха

Как показано в разделе 2, связь между температурой воздуха и изотопным составом осадков достаточно проста и, казалось бы, должна приводить к тесной корреляции между изотопным составом осадков (и в том числе погребенных осадков, коими являются ледяные толщи полярных и горных ледников) и местной температурой воздуха. Однако на практике исследователи часто сталкиваются с тем, что временна́я изменчивость изотопного состава ледяного керна слабо коррелирует с изменчивостью температуры воздуха в точке бурения либо что температурная реконструкция с помощью изотопного метода плохо согласуется с реконструкциями, выполненными с помощью других методов. Ниже мы разберем основные источники погрешностей изотопно-температурного метода.

3.2.1. Изменение условий в источнике влаги

Как сказано в п. 2.4, изотопный состав осадков связан, строго говоря, не с температурой конденсации, а с разностью значений температуры в момент образования воздушной массы и в момент выпадения осадков. Именно степень охлаждения воздушной массы определяет, сколько влаги будет «выжато» из облака, а значит, каково будет изотопное исчерпывание этой влаги и конечный изотопный состав осадков. Влияние температуры источника влаги можно проиллюстрировать с помощью рис. 13.

В теплом климате изменение изотопного состава при движении воздушной массы от источника влаги к высоким широтам связано с изменением температуры с градиентом, равным примерно 6 ‰/ºС (см.

п. 2.4). В холодном климате пространственный градиент между изотопным составом осадков и температурой остается примерно таким же, температура источника влаги становится немного ниже, а температура Антарктиды — существенно ниже, чем в теплом климате. При этом видно, что наклон временно́й изотопно-температурной зависимости, связывающей изменение изотопного состава осадков в Антарктиде с изменением температуры конденсации, оказывается меньше современного пространственного наклона.

Иными словами, использование современного пространственного изотопно-температурного градиента для реконструкции изменений климата в прошлом по данным изотопного состава ледяного керна (см. уравнение (28)) без учета соответствующих изменений в источнике влаги приводит к недооценке амплитуды температурных колебаний.

Погрешности, связанные с неучетом изменения температуры в источнике влаги, не так уж велики, когда речь идет об Антарктиде. Дело в том, что амплитуда климатических изменений в полярных районах существенно (в несколько раз) больше амплитуды климатических изменений в низких широтах — этот эффект известен как «полярное усиление» или «полярная амплификация» (*Masson-Delmotte e.a.*, 2006). К тому же, на пути к Антарктиде из низких широт воздушная масса испытывает очень сильное охлаждение, что уменьшает относительное влияние факторов, связанных с температурой источника влаги, на конечный изотопный состав осадков.

К горным же ледникам, особенно тем из них, которые расположены в умеренных и низких широтах, влага зачастую приходит по относительно короткой траектории из близлежащего региона. Амплитуды климатических изменений в источнике влаги и в точке конденсации могут быть близки, что может сильно нарушать или даже стирать зависимость между изотопным составом ледяного керна и местной температурой (*Kozachek e.a.*, 2016).

Для решения этой проблемы в работе *Cuffey & Vimeux* (2001) был предложен подход, основанный на совместном использовании данных об изотопном составе осадков δ и значении *dxs* этих же осадков. Поскольку оба эти параметра связаны и с температурой океана в месте формирования влаги $T_{ок}$, и с температурой конденсации $T_к$, можно сформулировать следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} \delta = aT_{ок} + bT_к, \\ dxs = cT_{ок} + dT_к. \end{cases} \qquad (30)$$

Значения коэффициентов *a, b, c* и *d* могут быть получены из простой изотопной модели. В результате решения этих уравнений мы приходим к следующим формулам:

$$\begin{cases} T_{\text{ок}} = e\delta + f \cdot dxs, \\ T_{\text{к}} = g\delta + h \cdot dxs. \cdot \end{cases} \quad (31)$$

Данный подход позволяет не только скорректировать температурную реконструкцию лишь по данным изотопного состава ледяного керна, не привлекая дополнительных источников информации, но и одновременно реконструировать изменения температуры в источнике влаги (*Vimeux e.a.*, 2002).

Следует также упомянуть о том, что изменение температуры океана в районе образования влаги может иметь место не только за счет климатических изменений температуры в данном регионе, но и за счет изменения самого района образования осадков. Смещение этого района к северу (в Южном полушарии) приводит к повышению температуры образования влаги, а смещение к югу — к уменьшению. Также следует отметить роль морского льда: чем больше площадь морского льда, тем меньше площадь открытой воды в холодных высоких широтах и тем выше средняя взвешенная температура, при которой происходит испарение влаги с поверхности океана (*Ekaykin*, 2003).

3.2.2. Неравномерность выпадения осадков

Изотопный состав осадков характеризует температуру воздуха, при которой происходило формирование этих осадков. Соответственно изотопный состав ледяных отложений характеризует лишь те дни, в которые наблюдалось выпадение осадков. Строго говоря, средний годовой изотопный состав осадков связан не со средней годовой температурой воздуха, а со средней температурой, взвешенной по количеству осадков. Это может приводить к искажению изотопно-температурных реконструкций в том случае, если осадки наблюдаются редко и/или распределены очень неравномерно. В центральной же Антарктиде, как показано в работе *Ekaykin* (2003), бóльшая часть осадков представляет собой так называемые осадки из ясного неба, равномерно распределенные в течение года, поэтому влияние этого фактора может быть относительно невелико.

На изотопно-температурную реконструкцию может оказывать сильное влияние изменение сезонного хода осадков в прошлом по сравнению с современностью. Представим, что в прошлую эпоху при той же температуре воздуха доля осадков, выпадающих в зимний период, была больше. В таком случае средний изотопный состав ледяных отложений, сформировавшихся в эту эпоху, будет ниже, чем в современную эпоху, и это может быть ошибочно интерпретировано как похолодание. Именно этим фактором объясняется сильное расхождение между реконструкциями температуры воздуха в Гренландии в эпоху максимума последнего

оледенения, выполненными с помощью изотопного метода и по данным скважинной термометрии (*Cuffey e.a.*, 1994, *Werner e.a.*, 2000).

3.2.3. «Стратиграфический шум»

Представим себе процесс отложения твердых осадков на поверхность снежного покрова в центральной Антарктиде. Снежная поверхность, как правило, не является гладкой, она покрыта различными формами микрорельефа — дюнами, грядами, застругами, рябью — высотой от нескольких сантиметров до метра. Поскольку выпадение осадков часто сопровождается ветром и метелью, снего-ветровой поток взаимодействует с формами микрорельефа, что приводит к крайне неравномерному отложению снега. Изотопный состав этого снега также распределяется крайне неравномерно, поскольку в отдельно взятой точке весь «годовой» слой снега может быть сформирован одним-единственным снегопадом. Иными словами, в отдельно взятой точке значение годового прироста снега, а также и изотопный состав этого снега — случайные величины. Это формирует очень сильную пространственную (в масштабе от метра до километра) изменчивость изотопного состава и скорости накопления снега, известную как «стратиграфический шум».

Существование этого шума приводит к тому, что два вертикальных профиля изотопного состава по ледяным кернам из двух скважин, расположенных на расстоянии несколько десятков или сотен метров друг

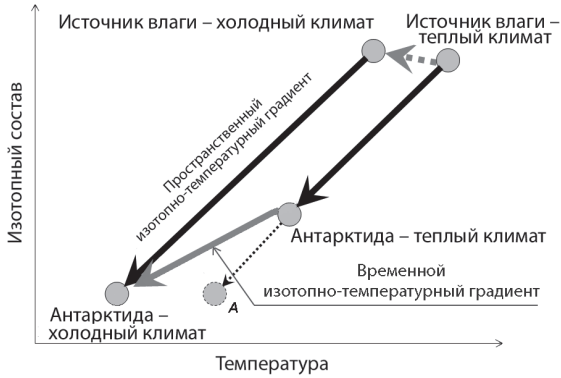

Рис. 13. Схема, иллюстрирующая влияние изменения температуры в источнике влаги на изотопно-температурную зависимость.

Буквой *A* обозначена реконструкция температуры в холодную эпоху по современному пространственному изотопно-температурному градиенту без учета изменения температуры в источнике влаги.

Обратите внимание на то, что изотопный состав источника влаги в холодном климате немного выше, чем в теплом климате (см. п. 2.4).

от друга, обнаруживают слабую корреляцию друг с другом (*Ekaykin e.a.*, 2014). Отношение сигнала к шуму в таких рядах может составлять порядка 0,1, т. е. 90 % наблюдаемой изменчивости изотопного состава (и других характеристик) ледяных отложений представляют собой случайный колебания и лишь 10 % — тот климатический сигнал, который мы желаем извлечь. Чтобы бороться с этой проблемой, применяются различные методики фильтрации исходных данных, отсекающие шум. Наилучшим подходом, хотя и весьма трудозатратным, является бурение нескольких скважин и построение сводных рядов изотопного состава. При построении сводных рядов случайные колебания взаимно ослабляются, и отношение сигнала к шуму возрастает.

Данная проблема актуальна лишь для районов с относительно низкой скоростью снегонакопления, которая, впрочем, распространяется на бóльшую часть центральной Антарктиды. Также имеет значение изучаемый временной масштаб: влияние стратиграфического шума еще достаточно велико при анализе климатических вариаций в масштабе десятков и даже сотен лет, но несущественно, когда речь идет о тысячах и десятках тысяч лет (см. п. 3.3).

Влияние неклиматических факторов на временные ряды изотопного состава не всегда проявляется в виде случайных колебаний. На поверхности антарктического ледникового покрова существует множество форм рельефа снежной и ледниковой поверхности различного размера и генезиса, наиболее известными из которых являются мега-дюны — квазипериодические образования с длиной волны 2—5 км и высотой 2—5 м. Показано, что перемещение этих форм по поверхности ледника под действием ветра приводит к формированию неклиматических вариаций характеристик снежных отложений — в том числе и изотопного состава — с периодом сотни и, возможно, тысячи лет (*Ekaykin e.a.*, 2016).

Еще одним аспектом этой проблемы может быть неравномерная ветровая эрозия снега в разные сезоны года. Например, в работе *Fisher e.a.* (1983) было показано, что в результате более сильного ветра в зимний период над ледяным куполом на канадском острове Элсмир зимний снег сдувается и практически не участвует в формировании изотопного состава ледяных отложений. В связи с этим вид изотопного профиля по ледяному керну будет зависеть, во-первых, от того, в какой именно точке купола пробурена скважина, а также от того, как изменялась в прошлом скорость ветра. Этот эффект может быть важен для небольших ледников и ледниковых куполов в горных и арктических районах, а также в прибрежной зоне Антарктиды.

3.2.4. «Постдепозиционные» процессы

Изменения изотопного состава твердых осадков может происходить уже после их отложения на поверхности снежно-фирновой толщи в результате изотопного обмена между снегом и водяным паром атмосферы.

За счет того что снег представляет собой пористую, проницаемую для воздуха среду, он подвержен изотопному и массовому обмену с атмосферой. Этот процесс можно условно разделить на два потока: сублимация снежных зерен и переотложение водяного пара (ре-сублимация) на поверхности снежных зерен. В п. 1.2. было сказано, что сублимация льда не сопровождается изотопным фракционированием. Однако в случае снега, обладающего огромной площадью поверхности кристаллов на единицу массы, сублимация может сопровождаться изотопными эффектами, несмотря на малую скорость диффузии молекул воды во льду. А ре-сублимация водяного пара однозначно сопровождается изотопным фракционированием, приводящим к утяжелению изотопного состава снега. Этот процесс был численно охарактеризован с помощью математической модели (*Town e.a.*, 2008) и доказан экспериментально (*Sokratov & Golubev*, 2009).

Основным фактором, ответственным за интенсивность постдепозиционных процессов, является температура. Также имеют значение скорость ветра над снежной толщей, строение снежных кристаллов и время нахождения данного слоя снега в деятельном слое снежной толщи. Последний параметр связан со скоростью снегонакопления: чем она выше, тем быстрее слой снега удаляется от дневной поверхности и тем быстрее затухают постдепозиционные процессы. Считается, что в наиболее благоприятных условиях постдепозиционные процессы могут преобразовать изотопный состав снега таким образом, что первоначальный климатический сигнал, содержавшийся в изотопном составе осадков, оказывается полностью стерт. Впрочем, поскольку температура снежной толщи коррелирует с температурой воздуха, изотопный состав снежной толщи так или иначе сохранит «память» о климатических изменениях в прошлом.

Влияние постдепозиционных процессов на сохранность климатического сигнала изотопного состава ледяных кернов изучено недостаточно.

На определенной глубине происходит закрытие пор в фирновой толще, что приводит к прекращению массообмена снежных зерен между собой и с атмосферой. Постдепозиционные процессы резко ослабевают, но не затухают полностью. Даже в чистом льду, уже не содержащем пор и воздушных пузырьков, происходит трансформация изотопного сигнала за счет молекулярной диффузии, приводящая к постепенному сглаживанию высокочастотных колебаний изотопного состава (*Johnsen e.a.*, 2000).

3.2.5. Прочие факторы

К прочим факторам следует отнести, прежде всего, недостаточное понимание физических механизмов формирования изотопного состава осадков. Речь в первую очередь идет о кинетических процессах в ледяных облаках (см. п. 2.3). Аппроксимация важнейшего параметра — перенасыщения воздуха водяным паром — через температуру воздуха требует усовершенствования и более твердого физического обоснования.

Также необходимо более тщательно исследовать соотношение между приземной температурой воздуха и температурой конденсации.

Наконец, во многих случаях следует учитывать возможные неклиматические изменения температуры в точке бурения в прошлом, и прежде всего связанные с изменением высоты поверхности ледника. Например, в работе *Vinther e.a.* (2009) показано, что без учета изменения высоты поверхности гренландского ледникового щита в голоцене невозможно корректно интерпретировать изотопные данные гренландских ледяных кернов.

3.3. Примеры реконструкции палеоклимата по данным об изотопном составе ледяных кернов

Несмотря на перечисленные в п. 3.2 факторы, осложняющие связь между вариациями температуры воздуха и изотопного состава осадков, есть много примеров успешного использования данных об изотопном составе ледяных отложений для палеоклиматических реконструкций.

Первой климатической записью, реконструированной по данным изотопного состава льда и охватившей последнюю ледниковую эпоху, был ряд, полученный по данным ледяного керна с гренландской станции Кэмп Сенчури (*Dansgaard e.a.*, 1969). За последние 4,5 десятилетия в Гренландии было пробурено несколько глубоких скважин. Самый длинный климатический ряд — 125 тысяч лет, захватывающий весь последний ледниковый период и предыдущее межледниковье, был получен в результате реализации проекта NEEM («New Eemian» — название отражает нацеленность проекта на реконструкцию климатической записи Эемского межледниковья) (NEEM, 2013).

В Антарктиде первой сверхдлинной климатической записью был ряд, полученный по ледяному керну станции Восток (*Petit e.a.*, 1999). Он не только позволил охарактеризовать изменчивость климата и окружающей среды за четыре полных 100-тысячелетних цикла оледенение — межледниковье, но и четко продемонстрировал роль инсоляционных циклов Миланковича как драйверов глобальных климатических изменений, впервые экспериментально показал роль парниковых газов

в изменении температуры Земли, и позволил сделать еще целый ряд других важнейших открытий.

Длиннейшим климатическим рядом, полученным по данным антарктических ледяных кернов, на сегодняшний день является климатическая запись, извлеченная из ледяного керна проекта EPICA (European Project of Ice Coring in Antarctica — Европейский проект бурения в Антарктиде) (EPICA, 2004), осуществленного в районе Купола С (станция Конкордия) в Восточной Антарктиде. На рис. 14 цвет. вклейки представлен ряд аномалий температуры воздуха в районе станции Конкордия за последние 810 тыс. лет. (*Jouzel e.a*., 2007).

В целом, данные ледяного керна EPICA позволяют охарактеризовать климат нашей планеты за последние 0,8 млн лет следующим образом.

1. В течение этого интервала времени температурный режим планеты испытывал квазипериодические колебания с периодом порядка 100 тыс. лет. Первопричиной климатических колебаний считаются изменения параметров орбиты обращения Земли вокруг Солнца, которые приводят к изменяющемуся во времени притоку тепла к полярным регионам планеты.

2. Во время термических минимумов эпох оледенения (нечетные МИС — морские изотопные стадии) температура воздуха в центральной Антарктиде была приблизительно на 9—10 ºС ниже современной, а в эпохи максимумов межледниковий (четные МИС) — на 2—5 ºС выше современной. По данным EPICA, самой теплой эпохой было предыдущее межледниковье (приблизительно 130 тыс. лет тому назад), когда температура была на 4—5 ºС выше современной. В период 450—810 тыс. лет тому назад климатические вариации имели меньший период и меньшую амплитуду. В то время как минимальные температуры четных МИС были приблизительно одинаковы на протяжении всех 810 тыс. лет, температура межледниковий была на 1—2 ºС ниже современной во время 13-, 15- 17- и 19-й МИС.

3. Климатические изменения носили глобальный характер. Синхронность климатических вариаций проявляется не только в масштабе 100-тысячелетнего цикла, но и в более мелком масштабе, что подтверждается совпадением резких потеплений в Гренландии (так называемые события Дансгора — Эшгарда) и в Антарктиде (см. рис. 14 цвет. вклейки).

4. Глобальность климатических изменений подтверждается хорошей корреляцией данных по ледяным кернам с климатическими реконструкциями по морским донным осадкам (*Lisiecki & Raymo*, 2005).

5. На протяжении всех 810 тыс. лет наблюдается тесная корреляция между температурой воздуха и концентрацией CO_2 (*Luthi e.a*., 2008), что

подчеркивает важную роль парниковых газов в глобальных климатических изменениях.

В настоящее время перед мировым научным сообществом стоит задача поиска такого места в центральной Антарктиде, где можно добыть ледяной керн, содержащий ненарушенный климатический сигнал за последние 1,5 млн лет (*Fischer e.a.*, 2013). Актуальность этой задачи связана с разгадкой причин так называемого среднеплейстоценового перехода — изменения основного периода климатических колебаний с 40 на 100 тысяч лет, случившегося примерно 0,9—1,0 млн лет тому назад. Вероятной причиной этого перехода может быть изменение концентрации парниковых газов в атмосфере, но надежные данные о газовом составе атмосферы могут быть получены лишь по ледяным кернам. Наиболее перспективными районами поиска древнейшего льда считаются окрестности станций Конкордия, Куньлунь (Купол А), а также так называемый Ледораздел Б недалеко от станции Восток.

В качестве примера реконструкции климата в масштабе нескольких столетий на рис. 15 цвет. вклейки приведен сводный температурный ряд за последние 350 лет, полученный в окрестностях станции Восток (*Ekaykin e.a.*, 2014).

Для построения этого сводного ряда были использованы изотопные данные из 15 снежных шурфов и скважин, пробуренных в окрестностях (на удалении до 100 км) станции Восток в период с 1997 по 2011 г. Для построения изотопно-температурной калибровочной функции были использованы данные метеонаблюдений на станции Восток с декабря 1957 г. Коэффициент регрессии между изотопным составом и температурой воздуха оказался равным 4 ‰/ºС.

Реконструированный ряд температуры воздуха показал, что за 3,5 столетия температура в районе станции Восток повысилась примерно на 1 ºС. На фоне этого тренда наблюдались квазипериодические колебания с периодом 30—60 лет. Обнаруживается сходство между вариациями климата в районе станции Восток и сводной климатической кривой для всей Антарктиды (*Schneider e.a.*, 2006).

4. МЕТОДИКА ЛАБОРАТОРНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ВОДЫ

Для измерения концентрации тяжелых изотопов воды применяются два основных метода — масс-спектрометрия и лазерная абсорбционная спектроскопия.

Исторически первым методом изотопных анализов был масс-спектрометрический. Принцип действия масс-спектрометра основан на разделении ионов по массе в магнитном поле в соответствии с законом Лоренца (рис. 16).

Масс-спектрометрическая установка состоит из двух частей: препаративной части и собственно масс-спектрометра.

В препаративной части образец преобразуется в такую форму, которая может быть направлена в масс-спектрометр. В случае измерения $\delta^{18}O$ в воде вода подвергается изотопному обмену с углекислым газом при постоянной температуре. После того как обмен завершен, концентрация кислорода-18 в CO_2 становится связана с концентрацией кислорода-18 в образце равновесным коэффициентом фракционирования.

Далее углекислый газ поступает в масс-спектрометр, где молекулы газа с помощью электронного луча превращаются в ионы с зарядом +1. Пучок ионов под действием магнитного поля разделяется на три пучка, содержащих ионы с массами 44 ($^{12}C^{16}O_2$), 45 ($^{13}C^{16}O_2$) и 46 ($^{12}C^{16}O^{18}O$). Ионы попадают в коллекторы, и относительная сила тока на каждом из коллекторов соответствует концентрации каждой из трех молекул в образце. Между изме-

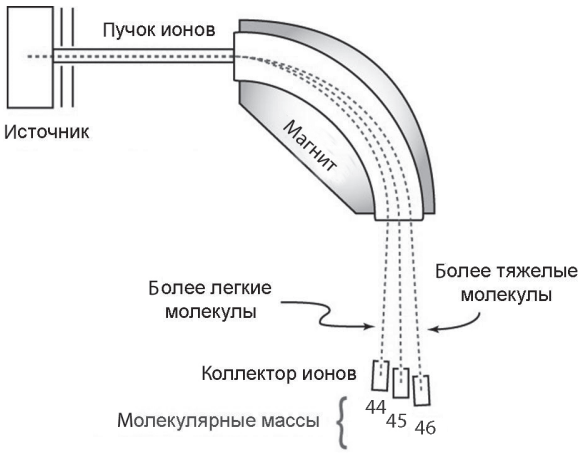

Рис. 16. Принцип действия масс-спектрометра.

рениями каждого образца выполняется измерение стандартного газа CO_2, изотопный состав которого известен, для контроля качества измерений.

Такой же метод используется для анализа изотопного состава ($\delta^{13}C$ и $\delta^{18}O$) в карбонатах и $\delta^{13}C$ в органике. Различие заключается в препаративной части: углекислый газ из карбонатов извлекается с помощью кислоты, а из органики — путем сжигания.

Для измерения δD в воде последняя либо подвергается изотопному обмену с водородом в присутствии платины в качестве катализатора, либо разлагается при высокой температуре в присутствии хрома. В масс-спектрометр поступает молекулярный водород в виде H_2, и происходит измерение концентрации ионов $^1H_2^+$ и $^1HD^+$ (массы 2 и 3).

Существуют две основные методики подачи образца в масс-спектрометр: с помощью системы «двойного напуска» и методом «непрерывного потока».

Двойной напуск, как правило, предполагает ручную подачу образца. Это система значительно более трудоемка и требует больших затрат времени, но позволяет получать более точные значения изотопного состава.

Метод непрерывного потока предполагает автоматическую подачу образца из препаративной части в масс-спектрометр с помощью потока несущего инертного газа (гелия). Этот метод существенно проще в эксплуатации, но дает менее точный результат.

Методика измерения $\delta^{17}O$ в воде относительно нова (*Barkan & Luz*, 2005). Измерение концентрации кислорода-17 в воде — сложная задача по ряду причин. Во-первых, концентрация молекул $H_2{}^{17}O$ очень мала. Во-вторых, измерить $\delta^{17}O$ с помощью обмена с углекислым газом невозможно, поскольку молекула $^{12}C^{16}O^{17}O$ имеет массу 45 — такую же, как у гораздо более распространенной молекулы $^{13}C^{16}O_2$. Поэтому в данном случае используется метод выделения из воды кислорода с помощью фторида кобальта и последующее измерение концентрации ионов $^{16}O_2^+$ и $^{16}O^{17}O^+$ (массы 32 и 33).

Метод лазерной абсорбционной спектроскопии получил развитие в последние 10 лет. Суть методики состоит в измерении скорости поглощении инфракрасного света молекулами воды (рис. 17, см. цвет. вклейки).

Препаративная часть лазерного анализатора изотопного состава представляет собой лоток с образцами жидкой воды, из которых с помощью автосэмплера незначительное количество пробы подается в испаритель, нагретый до 110 ºС. Оттуда водяной пар поступает в камеру анализатора, внутренние стенки которой представляют собой зеркала. В камеру подается лазерное инфракрасное излучение с длиной волны, соответствующей области поглощения молекулами водяного пара. Затем лазер выключается, и измеряется время затухания света на разных частотах, соответствующих

спектрам поглощения разных типов молекул воды. Разница во времени затухания света является функцией концентрации данных молекул.

Эта методика имеет ряд очевидных преимуществ по сравнению с масс-спектрометрией. Лазерные анализаторы гораздо дешевле, имеют меньшую массу, неприхотливы и недороги в обслуживании. Недостаток их заключается в том, что каждая модель лазерного анализатора настроена на анализ изотопного состава определенного материала — воды, углекислого газа, метана и т.д., в то время как масс-спектрометр может быть использован для анализа изотопов любых легких элементов — от водорода до серы включительно.

Наибольшее распространение получили лазерные анализаторы, производимые двумя американскими компаниями — Picarro и Los Gatos. Последние модели лазерных анализаторов этих производителей способны измерять концентрацию не только дейтерия и кислорода-18, но и кислорода-17, хотя по состоянию на 2016 г. точность измерения параметра ^{17}O-excess неудовлетворительная.

Результаты, которые получаются в результате измерения на лазерном анализаторе, нельзя считать окончательными — они требуют введения ряда поправок.

В первую очередь требуется учесть так называемый эффект памяти — смещение результата измерения образца в сторону значений для предыдущего образца. Для учета эффекта памяти необходимо либо измерять каждый образец достаточно большое число раз, чтобы избавиться от влияния предыдущего образца, либо использовать математические методы расчета поправки на память.

Помимо этого, нужно привести измеренные значения образцов к истинным значениям. Для этого наряду с измерением образцов выполняется измерение так называемых стандартов — образцов воды с точно известным изотопным составом. По окончании измерений истинное значение изотопного состава образцов $\delta_{\text{обр ист}}$ вычисляется по следующей формуле:

$$\delta_{\text{обр ист}} = k\,(\delta_{\text{обр изм}} - \delta_{\text{ст изм}}) + \delta_{\text{ст ист}}, \qquad (32)$$

где $\delta_{\text{обр изм}}$ и $\delta_{\text{ст изм}}$ — измеренные значения образца и стандарта, $\delta_{\text{ст ист}}$ — истинное значение стандарта, а k — калибровочный коэффициент (обычно близкий к единице), который определяется время от времени с помощью измерения нескольких стандартов, имеющих различный изотопный состав.

Более подробно о методике измерения изотопного состава с помощью лазерных анализаторов см. в приложениях 2 и 3.

Современные методики позволяют определять изотопные значения образцов воды с достаточно малой погрешностью: не хуже 0,5 ‰ для δD, не хуже 0,05 ‰ для δ^{18}O и порядка 5 ppm для параметра ^{17}O-excess.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Ю.К. Васильчук, В.М. Котляков. 2000. Основы изотопной геокриологии и гляциологии. М.: Изд-во МГУ. 616 с.

Barkan, E., B. Luz, 2005. High precision measurements of $^{17}O/^{16}O$ and $^{18}O/^{16}O$ ratios in H_2O. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **19** (24): 3737—3742.

Ciais, P. and J. Jouzel, 1994. Deuterium and oxygen 18 in precipitation: Isotopic model, including mixed cloud processes. *J. Geophys. Res.*, **99** (D8): 16,793 16,803.

Craig, H., 1961. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, **133**: 1702—1703.

Cuffey, K.M., R. Alley, P. Grootes, J.M. Bolzan and S. Anandakrishnan, 1994. Calibration of the $\delta\ ^{18}O$ isotopic paleothermometer for central Greenland, using borehole temperatures. *J. Glaciol.*, **40** (135): 341—349.

Cuffey, K.M., F. Vimeux, 2001. Covariation of carbon dioxide and temperature from the Vostok ice core after deuterium-exess correction. *Nature*, **412**: 523—527.

Dansgaard, W. 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, **16**: 436—468.

Dansgaard, W., S.J. Johnsen, J. Moller and C.C. Langway, 1969. One thousand centuries of climatic record from Camp Century on the Greenland Ice Sheet. *Science*, **166** (3903): 377—380.

Ekaykin, A.A., 2003. Meteorological regime of central Antarctica and its role in the formation of isotope composition of snow thickness. Grenoble, Universite Joseph Fourier.

Ekaykin, A.A., L. Eberlein, V. Lipenkov, S.V. Popov, M. Scheinert, L. Schroder and A. Turkeev, 2016. Non-climatic signal in ice-core records: lessons from Antarctic mega-dunes. *The Cryosphere*, **10**: 1217—1227.

Ekaykin, A.A., A.V. Kozachek, V.Y. Lipenkov and Y.A. Shibaev, 2014. Multiple climate shifts in the Southern Hemisphere over the past three centuries based on central Antarctic snow pits and core studies. *Ann. Glaciol.*, **55**(66): 259—266.

Ellehoj, M.D., H.C. Steen-Larsen, S.J. Johnsen and M.B. Madsen, 2013. Ice-vapor equilibrium fractionation factor of hydrogen and oxygen isotopes: Experimental investigations and implications for stable water isotope studies. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **27**(19): 2149—2158.

EPICA 2004. Eight glacial cycles from an Antarctic ice core. *Nature*, **429**: 623—628.

Fischer, H., J.P. Severinghaus, E. Brook, E. Wolff, M. Albert, O. Alemany, R. Arthern, C. Bentley, D.D. Blankenship, J. Chappellaz, T. Creyts, D. Dahl—Jensen, M. Dinn, M. Frezzotti, S. Fujita, H. Gallee, R. Hindmarsh, D. Hudspeth, G. Jugie, K. Kawamura, V. Lipenkov, H. Miller, R. Mulvaney, F. Parrenin, F. Pattyn, C. Ritz, J. Schwander, D. Steinhage, T. Van Ommen and F. Wilhelms, 2013. Where to find 1.5 million year old ice for the IPICS «Oldest—Ice» ice core. *Clim. Past*, **9**: 2489—2505.

Fisher, D.A., R.M. Koerner, W.S.B. Paterson, W. Dansgaard, N. Gundestrup, and N. Reeh, 1983. Effect of wind scouring on climatic records from ice-core oxygen-isotope profiles. *Nature*, **201**: 205—209.

Johnsen, S.J., H.B. Clausen, K.M. Cuffey, G. Hoffmann, J. Schwander and T. Creyts, 2000. Diffusion of stable isotopes in polar firn and ice: the isotope effect in firn diffusion. In T., H., *ed. Physics of Ice Core Records*, Sapporo, Hokkaido University Press, 121—140.

Jouzel, J., V. Masson-Delmotte, O. Cattani, G. Dreyfus, S. Falourd, G. Hoffmann, B. Minster, J. Nouet, J.M. Barnola, J. Chappellaz, H. Fischer, J.C. Gallet, S. Johnsen, M. Leuenberger, L. Loulergue, D. Luethi, H. Oerter, F. Parrenin, G. Raisbeck, D. Raynaud, A. Schilt, J. Schwander, E. Selmo, R. Souchez, R. Spahni, B. Stauffer, J.P. Steffensen, B. Stenni, T.F. Stocker, J.L. Tison, M. Werner and E.W. Wolff, 2007. Orbital and millenial Antarctic climate variability over the past 800,000 years. *Science*, **317**: 793—796.

Jouzel, J. and L. Merlivat, 1984. Deuterium and oxygen 18 in precipitation: modeling of the isotopic effects during snow formation. *J. Geophys. Res.*, **89** (D7): 11749—11757.

Jouzel, J., L. Merlivat and C. Lorius, 1982. Deuterium excess in an East Antarctic ice core suggests higher relative humidity at the oceanic surface during the last glacial maximum. *Nature*, **299** (5885): 688—591.

Kozachek, A.V., V.N. Mikhalenko, V. Masson-Delmotte, A.A. Ekaykin, P. Ginot, S.V. Kutuzov, M. Legrand, V. Lipenkov and S. Preunkert, 2016. Large-scale drivers of Caucasus climate variability in meteorological records and Mt Elbrus ice cores. *Clim. Past Discuss.*: 1—30.

Landais, A., E. Barkan and B. Luz, 2008. Record of $\delta^{18}O$ and ^{17}O-excess in ice from Vostok Antarctica during the last 150,000 years. *Geophys. Res. Lett.*, **35** (L02709): 1—5.

Landais, A., E. Barkan, F. Vimeux, V. Masson-Delmotte and B. Luz, 2009. Combined analysis of water stable isotopes ($H_2{}^{16}O$, $H_2{}^{17}O$, $H_2{}^{18}O$, $HD^{16}O$) in Ice Cores. In: Hondoh, T., *ed. Physics of Ice Core Records II*, Hokkaido, Hokkaido Univ., 315—327.

Landais, A., E. Barkan, D. Yakir and B. Luz, 2006. The triple isotopic composition of oxygen in leaf water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **70** (16): 4105—4115.

Landais, A., A.A. Ekaykin, E. Barkan, R. Winkler and B. Luz, 2012. Seasonal variations of ^{17}O-excess and d-excess in snow precipitation at Vostok Station, East Antarctica. *J. Glaciol.*, **58** (210): 725—733.

Lisiecki, L.E. and M.E. Raymo, 2005. A Pliocene—Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic $\delta^{18}O$ records. *Paleoceanography*, **20** (PA1003).

Lorius, C., L. Merlivat, J. Jouzel and M. Pourchet, 1979. A 30,000 yr isotope climatic record from Antarctic ice. *Nature*, **280**: 644—648.

Luthi, D., M. Le Floch, B. Bereiter, T. Blunier, J.M. Barnola, U. Siegenthaler, D. Raynaud, J. Jouzel, H. Fischer, K. Kawamura and T.F. Stocker, 2008. High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000—800,000 years before present. *Nature*, **453** (7193): 379—382.

Majoube, M. 1971. Fractionement en oxygene 18 et en deuterium entre l'eau et sa vapeur. *J. Chim. Phys*, **10**: 1473.

Masson-Delmotte, V., S. Hou, A.A. Ekaykin, J. Jouzel, A. Aristarain, R.T. Bernardo, D. Bromwich, O. Cattani, M. Delmotte, S. Falourd, M. Frezzotti, H. Gallee, L. Genoni, E. Isaksson, A. Landais, M. Helsen, G. Hoffmann, J. Lopez, V. Morgan, H. Motoyama, D. Noone, H. Oerter, J.R. Petit, A. Royer, R. Uemura, G.A. Schmidt, E. Schlosser, J.C. Simoes, E. Steig, B. Stenni, M. Stievenard, M. van den Broeke, R. van de Wal, W.-J. van den Berg, F. Vimeux and J.W.C. White, 2008. A review of Antarctic surface snow isotopic composition: observations, atmospheric circulation and isotopic modelling. *J. Clim.*, **21** (13): 3359—3387.

Masson-Delmotte, V., J. Jouzel, A. Landais, M. Stievenard, S.J. Johnsen, J.W.C. White, M. Werner, A.E. Sveinbjornsdottir and K. Fuhrer, 2005. GRIP deuterium excess reveals rapid and orbital-scale changes in Greenland moisture origin. *Science*, **309** (5731): 118—121.

Masson-Delmotte, V., M. Kageyama, P. Braconnot, S. Charbit, G. Krinner, C. Ritz, E. Guilyardi, J. Jouzel, A. Abe-Ouchi, M. Crucifix, R.M. Gladstone, C.D. Hewitt, A. Kitoh, A.N. LeGrande, O. Marti, U. Merkel, T. Motoi, R. Ohgaito, B.L. Otto-Bliesner, W.R. Peltier, I. Ross, P.J. Valdes, G. Vettoretti, S.L. Weber, F. Wolk and Y. Yu, 2006. Past and future polar amplification of climate change: climate model intercomparisons and ice-core constraints. *Clim. Dyn.*, **26**: 513—529.

Merlivat, L., 1978. Molecular diffusivities of $H_2{}^{16}O$, $HD^{16}O$ and $H_2{}^{18}O$ in gases. *J. Chem. Phys.*, **69**: 2864—2871.

Merlivat, L. and J. Jouzel, 1979. Global climatic interpretation of the deuterium—oxygen 18 relationship for precipitation. *J. Geophys. Res.*, **84** (C8): 5029—5033.

Merlivat, L. and G. Nief, 1967. Fractionnement isotopique lors des changements d'etat solide—vapeur et liquide—vapeur de l'eau a des temperatures inferieures a 0 C. *Tellus*, **19** (1): 122—127.

NEEM, 2013. Eemian interglacial reconstructed from a Greenland folded ice core. *Nature*, **493**: 489—494.

Petit, J.R., J. Jouzel, D. Raynaud, N.I. Barkov, J.M. Barnola, I. Basile, M. Bender, J. Chappellaz, M. Davis, G. Delaygue, M. Delmotte, V.M. Kotlyakov, M. Legrand, V.Y. Lipenkov, C. Lorius, L. Pepin, C. Ritz, E. Saltzman and M. Stievenard, 1999. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature*, **399** (6735): 429—436.

Salamatin, A.N., A.A. Ekaykin and V.Y. Lipenkov, 2004. Modelling isotopic composition in precipitation in Central Antarctica. *Materialy Glyatsiologicheskih Issledovaniy*, **97**: 24—34.

Schneider, D.P., E. Steig, T. Van Ommen, D.A. Dixon, P.A. Mayewski, J.M. Jones and C.M. Bitz, 2006. Antarctic temperatures over the past two centuries from ice cores. *Geophys. Res. Lett.*, **33** (L16707): 1—5.

Schoenemann, S.W., E.J. Steig, Q. Ding, B.R. Markle and A.J. Schauer, 2014. Triple water-isotopologue record from WAIS Divide, Antarctica: Controls on glacial—interglacial changes in $^{17}O_{excess}$ of precipitation. *J. Geophys. Res. Atmos.*, **119**: 8741—8763.

Sokratov, S.A. and V.N. Golubev, 2009. Snow isotopic content change by sublimation. *J. Glaciol.*, **55** (193): 823—828.

Souchez, R. and J. Jouzel, 1984. On the isotopic composition in dD and d18O of water and ice during freezing. *J. Glaciol.*, **30** (106): 369—372.

Stenni, B., C. Scarchilli, V. Masson-Delmotte, E. Schlosser, V. Ciardini, G. Dreossi, P. Grigioni, M. Bonazza, A. Cagnati, D. Karlicek, C. Risi, R. Udisti and M. Valt, 2016. Three-year monitoring of stable isotopes of precipitation at Concordia Station, East Antarctica. *The Cryosphere*, **10**: 2415—2428.

Town, M.S., S.G. Warren, V.P. Walden and E.D. Waddington, 2008. Effect of atmospheric water vapor on modification of stable isotopes in near—surface snow on ice sheets. *J. Geophys. Res.*, **113** (D24303): 1—16.

Uppala, S.M. e.a. 2005. The ERA-40 re-analysis. *Q. J. R. Meteorol Soc.*, **131**: 2961—3012.

Vimeux, F., K.M. Cuffey and J. Jouzel, 2002. New insights into Southern Hemisphere temperature changes from Vostok ice cores using deuterium exess correction. *Earth Planet. Sci. Lett.*, (303): 829—843.

Vinther, B.M., S.L. Buchardt, H.B. Clausen, D. Dahl-Jensen, S.J. Johnsen, D.A. Fisher, R.M. Koerner, D. Raynaud, V. Lipenkov, K.K. Andersen, T. Blunier, S.O. Rasmussen, J.P. Steffensen and M. Svensson, 2009. Holocene thinning of the Greenland ice sheet. *Nature*, **461**: 385—388.

Werner, M., U. Mikolajewicz, M. Heimann. and G. Hoffmann, 2000. Borehole Versus Isotope Temperatures on Greenland: Seasonality Does Matter. *Geophys. Res. Lett.*, **27** (5): 723—726.

Winkler, R., A. Landais, C. Risi, M. Baroni, A.A. Ekaykin, J. Jouzel, J.R. Petit, F. Prie, B. Minster and S. Falourd, 2013. Inter-annual variation of water isotopologue at Vostok indicates a contribution from stratospheric water vapour. *PNAS*, **110** (44): 17674—17679.

Приложение 1
ИНСТРУКЦИЯ ПО ОТБОРУ ОБРАЗЦОВ ПРИРОДНЫХ ВОД ДЛЯ АНАЛИЗА ИЗОТОПНОГО СОСТАВА

В настоящей инструкции изложена оптимальная методика отбора проб природных вод, атмосферных осадков, снега и льда, предназначенных для анализа концентрации стабильных изотопов воды (дейтерия, кислорода-18 и кислорода-17).

Тара для сбора образцов

В отличие от тары, предназначенной для сбора химических и биологических проб, к таре для сбора изотопных проб строгих требований с точки зрения материала и стерильности не предъявляется. Прозрачность также не имеет значения. Необходимо помнить о том, что при анализе изотопного состава воды загрязнителем является любая другая вода, в том числе водяной пар атмосферы. Даже в абсолютно сухой окружающей среде образец может быть испорчен в результате испарения. Таким образом, главное требование, предъявляемое к контейнерам для хранения изотопных образцов, — их герметичность.

Наилучший материал для тары — стекло, но использование стеклянных контейнеров сильно увеличивает вес образцов. В большинстве случаев используются пластиковые контейнеры типа «corning tubes» объемом 15 или 50 мл, оптимальные с точки зрения размера, веса и удобства при транспортировке. Следует помнить о том, что «корнинги» не являются герметичными, поэтому после отбора пробы стык контейнера и крышки лучше заматывать лабораторной пленкой «parafilm».

Объем пробы

Для анализа достаточно 2 мл воды, но чем меньше проба, тем с большей вероятностью она может быть испорчена во время транспортировки и хранения. Оптимальный объем пробы — от 15 до 50 мл. Однако имеет значение и объем пробы относительно объема тары: чем меньше в пробирке пустого пространства, тем лучше.

Есть два варианта степени заполнения пробирки:

1) в том случае, если образец транспортируется от места отбора до лаборатории в замороженном виде, пробирку следует заполнять на 2/3—3/4, иначе при замерзании воды она будет разрушена в результате увеличения объема образца;

2) в большинстве случаев образцы транспортируются в жидком виде; при этом пробирку следует заполнять до краев таким образом, чтобы в ней не оставалось пустого пространства.

Особенности отбора образцов льда

Поскольку вода хорошо перемешивается, изотопный состав воды во многих случаях можно считать пространственно однородным как минимум в масштабе нескольких метров. Это означает, что даже малая по объему проба характеризует изотопный состав большого объема воды.

Иная ситуация со льдом, в котором может иметь место большая пространственная неоднородность изотопного состава в масштабе меньше метра. Если целью исследования является изучение не этой мелкомасштабной неоднородности, а более крупномасштабных закономерностей (например, нужно определить среднее значение изотопного состава в зоне абляции ледника), то необходимо осреднять изотопный состав по большому объему льда (несколько килограммов).

В таком случае проба льда отбирается в полиэтиленовый пакет, лед плавится в полевых условиях, талая вода тщательно перемешивается и уже из нее отбирается изотопная проба объемом 15—50 мл.

Особенности отбора соленой и грязной воды

Природная вода часто бывает загрязнена минеральной взвесью или органикой либо содержит большое количество растворенных солей. Такие минерализованные или грязные воды могут быть без проблем проанализированы на масс-спектрометре в том случае, когда подготовка образца к измерению представляет собой обмен с газом (см. раздел 4). Однако во многих современных лабораториях изотопный состав, как правило, определяется с помощью лазерного анализатора, которому требуется чистая проба. Поэтому перед отправкой образца в лабораторию желательного его отфильтровать с помощью мембранного фильтра с размером пор порядка 0,5 мкм.

При введении в лазерный анализатор воды соленостью более 3 ‰ он может быть испорчен, поэтому анализ такой воды лучше выполнять на масс-спектрометре.

Маркировка образцов

Маркировка образца должна быть уникальной, т.е. она должна позволить однозначно идентифицировать образец. Оптимальной является система маркировки следующего вида:

ВВ/ММ/№

где ВВ — время отбора пробы (год либо полная дата, либо номер экспедиции), ММ — идентификация места отбора (района исследования)

либо апробируемого объекта, № — порядковый номер образца в серии. В качестве номера может также выступать глубина, если речь идет об изотопной пробе, взятой из шурфа или ледяного керна.

Образцы должны быть упакованы в полиэтиленовые пакеты по 10—20 штук, на каждом пакете должна быть подробная опись проб.

Необходимо вести детальную опись проб в полевом дневнике с указанием времени, места (географических координат) и условий отбора, обстоятельств, которые могли сказаться на изотопном составе образца, и т.д. Желательно делать фото (либо зарисовывать) места пробоотбора.

Тара с образцами также в обязательном порядке должна содержать информацию об их владельце: фамилия, название организации и контактный телефон.

Хранение образцов

Изотопные пробы лучше хранить в замороженном виде, чтобы минимизировать эффекты, связанные с испарением и изотопным обменом. Если контейнер с образцом заполнен до краев, необходимо отлить 1/4—1/3 воды, чтобы контейнер не разорвало при замерзании воды.

Если образец хранится при положительной температуре, необходимо помнить о том, что «корнинги» не гарантируют сохранность образца в течение длительного времени (порядка года) вследствие диффузии молекул воды через стенки контейнера. Наилучшим способом хранения в таком случае будет запаянная стеклянная ампула.

Желательно также проконсультироваться со специалистами лаборатории, в которой планируется выполнение изотопных анализов, до начала экспедиции, чтобы обсудить все детали и особенности пробоотбора, транспортировки и хранения образцов.

Приложение 2
РЕГЛАМЕНТ ИЗМЕРЕНИЙ НА ЛАЗЕРНОМ АНАЛИЗАТОРЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА PICARRO И ОБРАБОТКА ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей инструкции изложен оптимальный регламент измерений и обработки результатов при определении концентрации дейтерия и кислорода-18 в воде с помощью лазерных анализаторов изотопного состава. В нашем случае (Лаборатория изменений климата и окружающей среды) был использован анализатор Picarro, но изложенная в данной инструкции методика может быть адаптирована для любой технологии определения изотопного состава.

Также следует помнить, что данная методика не годится для анализа концентрации кислорода-17 — в этом случае требуется совершенно иной регламент измерений (см. Приложение 3).

В инструкции по применению анализатора Picarro предложен регламент измерений, при котором каждый образец измеряется шесть раз, первые три или четыре измерения отбраковываются и берется среднее из последних двух или трех измерений. Эта схема призвана устранить

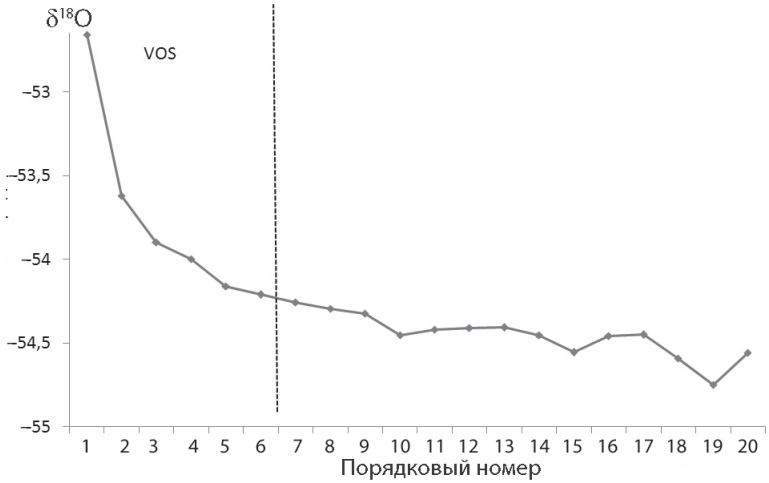

Рис. П.2.1. Влияние эффекта памяти на измерение изотопного состава.

Показаны результаты 20 последовательных измерений $\delta^{18}O$ рабочего стандарта VOS, имеющего легкий изотопный состав, после измерения стандарта SMOW.

так называемый эффект памяти — влияние изотопных значений предыдущего образца на результат измерения последующих образцов (рис. П.2.1 и П.2.4).

Однако тестовые измерения показали, что во многих случаях шести инъекций недостаточно, чтобы устранить эффект памяти (см. рис. П.2.1). Из рисунка видно, что для полного устранения эффекта памяти может быть недостаточно не только шести, но даже и двадцати измерений!

Очевидно, что многократные измерения образца с целью избавиться от эффекта памяти слишком трудозатратны, поэтому мы разработали свой собственный подход, связанный с введением поправки на память.

Было разработано несколько регламентов измерения в зависимости от ожидаемого разброса изотопных значений в серии и от желаемой погрешности результата.

Независимо от регламента измерения изотопного состава предваряются калибровкой прибора.

Калибровка

Калибровка прибора выполняется с целью определения соотношения между измеренными и истинными значениями изотопного состава, а также вычисления так называемого коэффициента памяти.

Для выполнения калибровки используются минимум три изотопных стандарта с существенно различающимися значениями изотопного состава (рис. П.2.2). В нашем случае мы используем три стандарта МАГАТЭ (VSMOW-2, GISP и SLAP-2), для которых известны «истинные» значения изотопного состава, а также три рабочих стандарта нашей лаборатории (VOS — изотопно легкий снег из окрестностей станции Восток, центральная Антарктида; SPB — очищенная водопроводная вода из Санкт-Петербурга и VSPB — смесь первых двух). Поскольку измерение каждой позиции занимает около 10 минут, общее время калибровки составляет около 20 часов.

Стандарты расставляются таким образом, чтобы получить максимальный разброс значений между двумя соседними стандартами.

Каждый стандарт измеряется минимум 20 раз, чтобы максимально устранить влияние эффекта памяти от предыдущего стандарта, а также набрать статистику измерений. Затем мы берем среднее из пяти последних измерений каждого стандарта и строим зависимость истинных значений изотопного состава стандартов МАГАТЭ от их измеренных значений (рис. П.2.3) для кислорода-18 и дейтерия.

Наклон линии регрессии k между измеренными и истинными значениями изотопного состава стандартов называется «калибровочным коэффициентом» и используется для расчета истинных значений изотопного состава образцов. Как правило, его величина близка к единице.

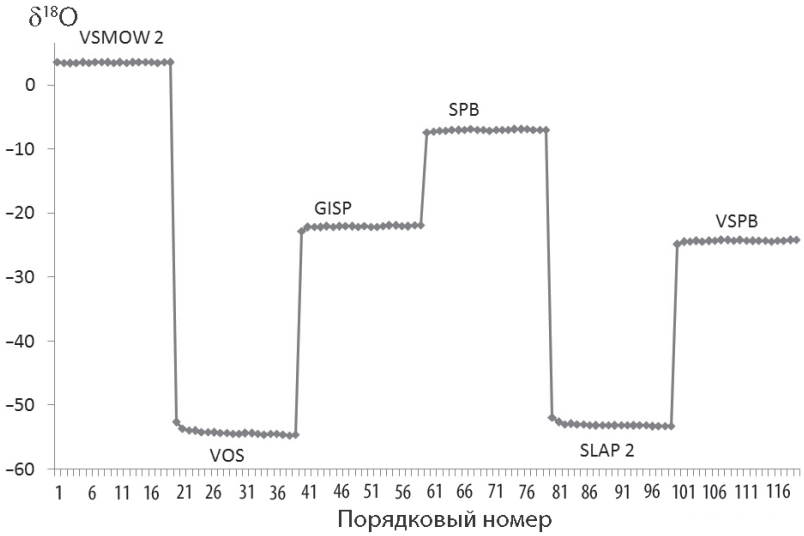

Рис. П.2.2. Регламент измерений при калибровке для трех стандартов МАГАТЭ (VSMOW-2, GISP и SLAP-2) и трех рабочих стандартов (VOS, SPB и VSPB).

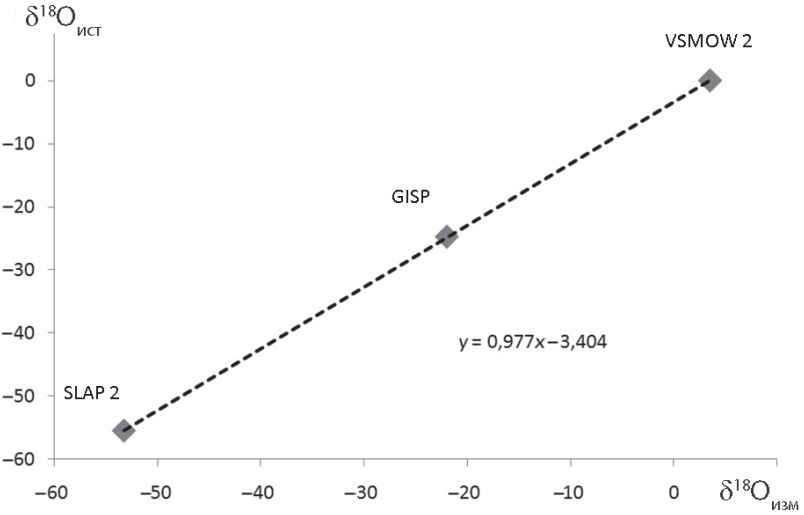

Рис. П.2.3. Зависимость «истинных» значений ($\delta^{18}O_{ист}$) изотопного состава стандартов МАГАТЭ от их измеренных значений ($\delta^{18}O_{изм}$).

Также следует обращать внимание на «линейность» результатов: все три точки должны лежать на одной линии.

В случае если прибор показывает хорошую линейность, значение k можно описать формулой

$$k = \frac{\delta_{1ист} - \delta_{2ист}}{\delta_{1изм} - \delta_{2изм}}, \qquad (П.2.1)$$

где $\delta_{ист}$ и $\delta_{изм}$ — истинные и измеренные значения соответственно.

Частота выполнения калибровки зависит от индивидуальных особенностей прибора и может сильно варьировать. Для начала рекомендуется делать калибровку один раз в две недели. Если окажется, что за этот период времени калибровочный коэффициент и коэффициент памяти (см. ниже) изменились незначительно, можно выполнять калибровку реже. Проверить, насколько незначительно изменились коэффициенты, можно по их влиянию на результат расчета истинных значений изотопного состава образцов (см. ниже). Если в уравнение (П.2.4) вместо значений коэффициентов из предыдущей калибровки подставить значения коэффициентов из следующей калибровки и при этом «истинные» значения изотопного состава образцов изменяются меньше, чем на величину желаемой погрешности (0,05 ‰ для $\delta^{18}O$ и 0,5 ‰ для δD), то можно считать, что коэффициенты поменялись незначительно.

Калибровку также необходимо проводить после длительного простоя или ремонта прибора.

Представленная схема калибровки предполагает большой расход дорогостоящих стандартов МАГАТЭ. Поэтому можно проводить калибровку по упрощенной схеме с использованием лишь рабочих стандартов, значения которых надежно определены относительно стандартов МАГАТЭ. При этом необходимо быть уверенным в том, что способ хранения рабочих стандартов в лаборатории не приводит к изменению их изотопного состава.

Коэффициент памяти

Выполнение калибровки позволяет также определить «коэффициенты памяти» для расчета поправки на память.

Рассмотрим более детально результаты измерения изотопного состава при переходе от стандарта VSMOW-2 к стандарту VOS (рис. П.2.4).

Изотопные значения первых измерений стандарта VOS сдвинуты в сторону более тяжелого изотопного состава. Определим коэффициент памяти как отношение между смещением измеренного значения изотопного состава n-го стандарта за счет эффекта памяти и разностью между измеренными значениями n-го и (n—1)-го стандарта:

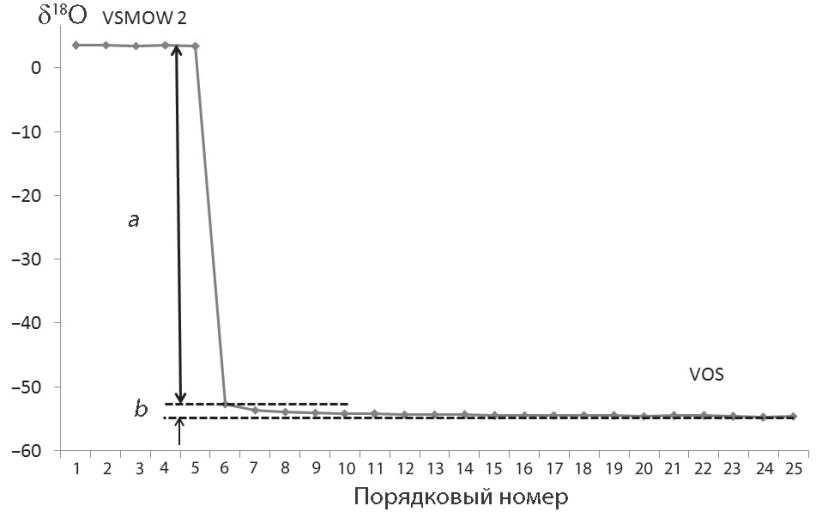

Рис. П.2.4. Влияние эффекта памяти при измерении двух изотопных стандартов с существенно различающимся изотопным составом.

$$m = \frac{b}{a} = \frac{\delta_n - \delta^*_n}{\delta^*_n - \delta_{n-1}}, \qquad (П.2.2)$$

где δ^*_n — значение изотопного состава n-го стандарта, смещенное в результате эффекта памяти. В качестве несмещенного (т.е. не подверженного эффекту памяти) значения изотопного состава стандарта берется среднее из последних пяти измерений.

В нашем случае величина m составляет порядка 3 % для кислорода-18 и порядка 6 % для дейтерия, однако эти значения могут сильно варьировать от прибора к прибору.

В таком случае поправка на эффект памяти вычисляется следующим образом:

$$b = m\,a = m\,(\delta^*_n - \delta_{n-1}). \qquad (П.2.3)$$

Недостаток методики заключается в том, что она учитывает лишь влияние предыдущего образца, хотя из рис. П.2.4 видно, что эффект памяти распространяется на несколько последующих образцов. Однако в реальности разница изотопного состава между соседними образцами, как правило, невелика, поэтому, как показывают тестовые измерения, в большинстве случаев предложенная методика дает хороший результат. В случае если образцы в измеряемой серии показывают очень большой разброс изотопных зна-

чений, следует измерить их еще раз в другом порядке либо воспользоваться разработанным для такого случая регламентом измерений (см. ниже).

Регламент измерений
для достижения большей производительности

Во многих случаях при измерении изотопного состава не требуется слишком большой точности измерений. Это относится почти ко всем случаям измерения изотопного состава образцов из снежных шурфов и ледяных кернов. Как сказано в п. 3.2.3, в вертикальных профилях изотопного состава снежной или ледяной толщи до 90 % изменчивости обусловлено шумом. Поскольку типичное значение стандартного отклонения значений изотопного состава в таких рядах составляет порядка 15 ‰ для δD (или порядка 2 ‰ для $\delta^{18}O$), то очевидно, что даже при очень грубых измерениях (ошибки δD и $\delta^{18}O$ порядка 1 и 0,1 ‰ соответственно) инструментальная ошибка будет на порядок меньше естественного шума. Иными словами, расходование материальных и временных ресурсов на снижение погрешности измерений в данном случае не оправданно.

При измерении с большей производительностью образцы расставляются следующим образом: рабочий стандарт — пять образцов — рабочий стандарт и т.д. Всего в обоих лотках автосэмплера Picarro 108 позиций и соответственно расставляются 19 стандартов и 89 образцов. Измерение всей серии занимает менее 20 часов. Таким образом, производительность при использовании этого метода — 89 образцов в сутки.

Первый стандарт измеряется десять раз, и эти значения выбрасываются, поскольку, как показывает опыт, первые несколько измерений всегда бывают испорчены.

Далее все позиции с 1-й по 108-ю измеряются по одному разу.

На следующем этапе вводится поправка на память согласно формуле (П.2.3). Значения коэффициента *m* берутся из последней калибровки.

Затем для каждого образца рассчитывается истинное значение ($\delta_{\text{обр ист}}$). Из формулы (П.2.1) можно вывести:

$$\delta_{\text{обр ист}} = k\,(\delta_{\text{обр изм}} - \delta_{\text{ст изм}}) + \delta_{\text{ст ист}}, \qquad \text{(П.2.4)}$$

где $\delta_{\text{обр}}$ и $\delta_{\text{ст}}$ — значения для образца и стандарта соответственно.

Здесь и далее используются значения изотопного состава, скорректированные с учетом эффекта памяти.

В формуле (П.2.4) член $\delta_{\text{ст изм}}$ — это измеренное значение изотопного стандарта. Фактически это такое значение изотопного стандарта, которое было бы получено, если бы стандарт был измерен в той же позиции, в которой находится данный образец. Иногда в качестве оценки $\delta_{\text{ст изм}}$ берется среднее значение изотопного состава двух ближайших к данно-

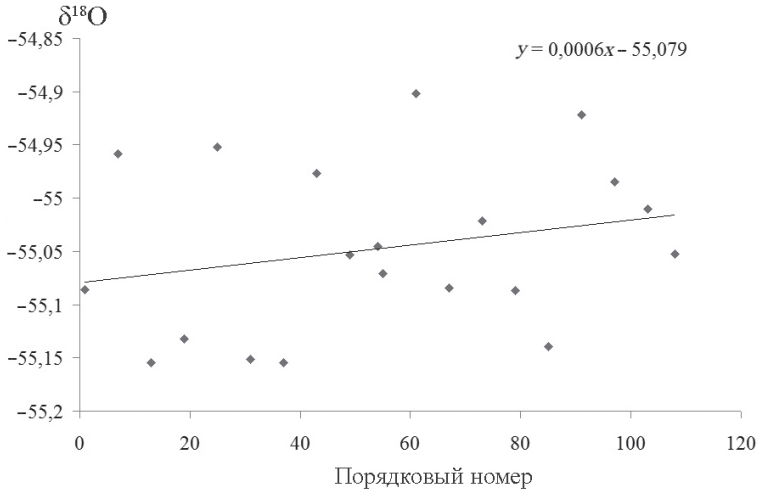

Рис. П.2.5. Изотопный состав рабочих стандартов при измерении $\delta^{18}O$ в режиме большей производительности.

му образцу стандартов. Однако данный метод не учитывает случайную ошибку измерения стандартов, благодаря которой среднее из двух соседних измерений может быть смещено относительно наиболее достоверной оценки $\delta_{ст\ изм}$.

Мы предлагаем для оценки $\delta_{ст\ изм}$ использовать линейную регрессию всех измеренных значений изотопного состава стандартов (рис. П.2.5). Значение $\delta_{ст\ изм}$ в данной позиции рассчитывается с помощью линейного уравнения регрессии.

Преимущества такого подхода заключаются в следующем:

1) автоматический учет «дрифта» прибора — постепенного изменения измеренных значений со временем;

2) минимизация случайной ошибки $\delta_{ст\ изм}$;

3) контроль качества измерения стандартов — оценка стандартного отклонения значений стандартов относительно линии регрессии и фильтрация случайных выбросов.

Опыт показывает, что в случае если одна серия измерений длится порядка суток, дрифт прибора вполне можно считать линейным.

Для оценки качества измерений необходимо повторно измерять порядка 10 % случайным образом выбранных образцов. Полученная таким образом воспроизводимость результатов в нашем случае оказывается не хуже 0,6—0,8 ‰ для δD и 0,06—0,08 ‰ для $\delta^{18}O$, что достаточно для большинства задач.

Регламент измерений для достижения большей точности

При измерении образцов в режиме большей точности участвует только один из двух лотков автосэмплера (54 позиции). Стандарты также расставляются через каждые пять образцов. Всего устанавливаются 10 рабочих стандартов и 44 образца.

Сначала десять раз измеряется первый стандарт — эти измерения не используются.

Затем все позиции с 1-й по 54-ю измеряются по одному разу.

После этого все позиции измеряются повторно по одному разу.

Обработка результатов измерений (поправка на эффект памяти, расчет истинных значений образцов) производится так же, как и в предыдущем случае.

Затем оба измерения для каждого образца сравниваются между собой с целью контроля качества и вычисляется среднее значение для каждого образца.

Контроль качества измерений может быть выполнен следующим способом. Допустим, мы желаем получить значения изотопного состава образцов с погрешностью не больше 0,5 ‰ для δD. Согласно закону случайного распределения, 96 % всех измерений должны укладываться в интервал $\pm 2\sigma$. Это означает, что если погрешность измерения изотопного состава составляет 0,5 ‰, то в среднем лишь примерно для двух образцов из 44 разница между первым и вторым измерениями превысит 2 ‰ (по модулю). Соответственно все образцы, для которых разница между двумя измерениями превысила 2 ‰ для δD и/или 0,2 ‰ для $\delta^{18}O$, отправляются на повторное измерение. Если таких образцов в серии существенно больше двух, может быть отбракована вся серия.

Иногда для уменьшения случайной ошибки измерения предлагается измерять образец два (или более) раза подряд. Однако вследствие внутрирядной связности два соседних измерения нельзя считать независимыми. Поэтому при таком подходе ошибка среднего уменьшается не примерно в 1,4 раза, как при двух независимых измерениях, а меньше. Именно по этой причине предпочтительно измерять образец два раза не подряд, а вразбивку.

Воспроизводимость результатов при использовании данного подхода оказывается менее 0,5 ‰ (до 0,2 ‰) для δD и менее 0,06 ‰ для $\delta^{18}O$.

Регламент измерений для уменьшения эффекта памяти

Этот регламент измерений используется в том случае, когда ожидается большой разброс значений изотопного состава в измеряемых образцах.

Образцы расставляются так же, как и в предыдущем случае (10 рабочих стандартов, 44 образца — всего 54 позиции).

Сначала, как обычно, десять раз измеряется первый рабочий стандарт — эти измерения не используются.

Затем каждый стандарт и образец измеряются два раза подряд.

Первое измерение отбраковывается, и в дальнейших расчетах используется только второе измерение.

В остальном схема обработки результатов измерений такая же, как и в предыдущем случае.

При использовании второго измерения образца коэффициент памяти уменьшается приблизительно вдвое — до 3 % для δD и примерно 1,5 % для $\delta^{18}O$. Это означает, что изотопный состав образца при втором измерении существенно ближе к несмещенному значению по сравнению с первым измерением — соответственно приблизительно вдвое уменьшается поправка на память и возможные связанные с ней ошибки.

Воспроизводимость результатов при использовании этого подхода сильно зависит от разброса значений изотопного состава в серии: чем больше разброс, тем хуже воспроизводимость. Иногда по результатам измерений может быть принято решение разбить образцы по значениям изотопного состава на две (или больше) группы и измерить каждую из этих групп с наиболее близким ей рабочим стандартом.

Готовые шаблоны в виде таблиц Excel для обработки результатов изотопных измерений на лазерном анализаторе Picarro можно получить в Лаборатории изменений климата и окружающей среды (ЛИКОС) Отдела географии полярных стран Арктического и антарктического НИИ Росгидромета (контактное лицо: Алексей Екайкин; e-mail: ekaykin@aari.ru; телефон: +7 812 337 31 62).

Приложение 3
ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА-17 С ПОМОЩЬЮ ЛАЗЕРНОГО АНАЛИЗАТОРА PICARRO L2140-*i*

Лазерный анализатор Picarro L2140-*i* — на сегодняшний день (2016 г.) единственная модель этой фирмы, способная измерять концентрацию кислорода-17 в образцах воды.

Тестовые измерения показывают, что погрешность единичного измерения значения ^{17}O-excess в образце составляет порядка 15 ppm, что в три раза больше погрешности, достигаемой при измерении на масс-спектрометре (*Barkan and Lutz*, 2005).

Соответственно все методики измерения концентрации кислорода-17 на лазерном анализаторе основаны на увеличении числа измерений с целью снизить случайную погрешность.

Однако увеличение числа измерений в N раз не приводит к уменьшению ошибки в $N^{1/2}$ раз. Это связано с тем, что вследствие «внутрирядной связности» соседние измерения изотопного состава нельзя считать независимыми. Тесты показывают, что при увеличении числа измерений до 15 ошибка среднего уменьшается примерно до 10 ppm, а при дальнейшем увеличении числа измерений снижение ошибки замедляется.

В связи с этим оптимальный регламент измерений выглядит следующим образом. Во время одной серии измеряется небольшое число (три — пять) образцов, каждый из которых измеряется по три раза, но не подряд, а вразбивку. Каждое измерение должно состоять из 20 инъекций образца, причем первые пять отбраковываются, и для расчетов окончательного значения используются последние 15.

Рабочий стандарт измеряется три раза: в начале, в середине и в конце серии. При измерении концентрации дейтерия и кислорода-18 (см. приложение 2) стандарт измеряется гораздо чаще. Уменьшение числа измерений стандарта связано с тем, что при осреднении по 15 инъекциям случайные ошибки δ^{18}O и δ^{17}O существенно уменьшаются и можно построить надежное уравнение регрессии (см. рис. П.2.5) даже по трем точкам.

При такой методике можно измерить пять образцов за трое суток с погрешностью порядка 5—6 ppm.

Преимущество этой методики заключается в том, что она не требует учета эффекта памяти. Как указано в приложении 2, пяти измерений недостаточно, чтобы полностью убрать эффект памяти, поэтому итого-

вые значения концентрации кислорода-18 и кислорода-17 могут быть немного сдвинуты относительно истинных значений. Однако тесты показывают, что влияние эффекта памяти на ^{17}O-excess минимально (во всяком случае, оно гораздо меньше случайной ошибки измерения), поэтому данный подход позволяет получать надежные значения ^{17}O-excess в пределах заявленной погрешности.

При измерении ^{17}O-excess нужно гораздо тщательнее следить за изменением калибровочных коэффициентов для кислорода-18 и кислорода-17: даже небольшие их изменения, которые не окажут заметного влияния на окончательные значения δ^{18}O и δ^{17}O, при этом могут привести к существенному изменению ^{17}O-excess. Тесты показывают, что при измерении концентрации кислорода-17 калибровку нужно проводить не реже одного раза в две недели.

Алексей Анатольевич Екайкин

Стабильные изотопы воды в гляциологии и палеогеографии

Методическое пособие

Подписано в печать 15.11.16
Печать офсетная.
Тираж 200 экз.

Формат 60 × 84 1/16
Печ. л. 4,25
Заказ № 206

Типография издательства Политехнического университета Петра Великого
195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29

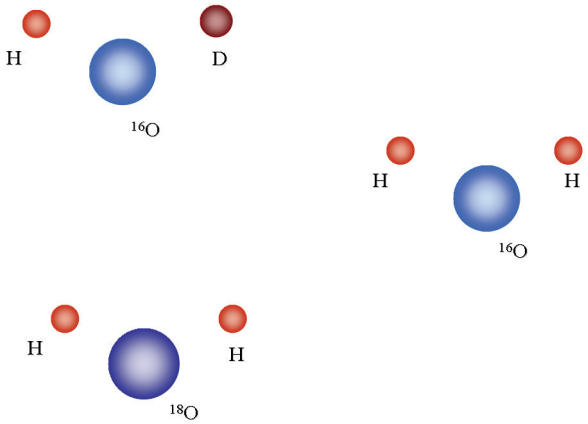

Рис. 1. Наиболее распространенные типы молекул (изотопологи) воды.

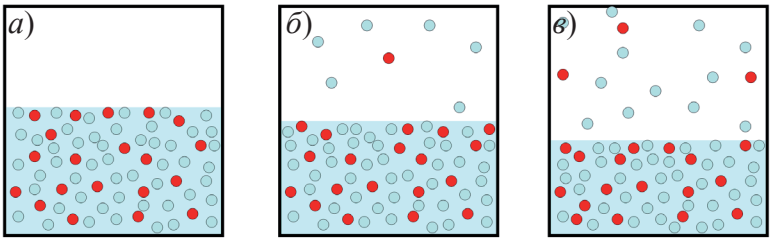

Рис. 2. Фракционирование изотопов в процессе испарения воды.
а — система до начала испарения, *б* — начальный момент процесса испарения, *в* — система в равновесии (водяной пар достиг насыщения).

Голубые и красные кружки обозначают легкие и тяжелые молекулы соответственно. Соотношения между числом легких и тяжелых молекул не соответствуют действительности и приведены лишь для примера.

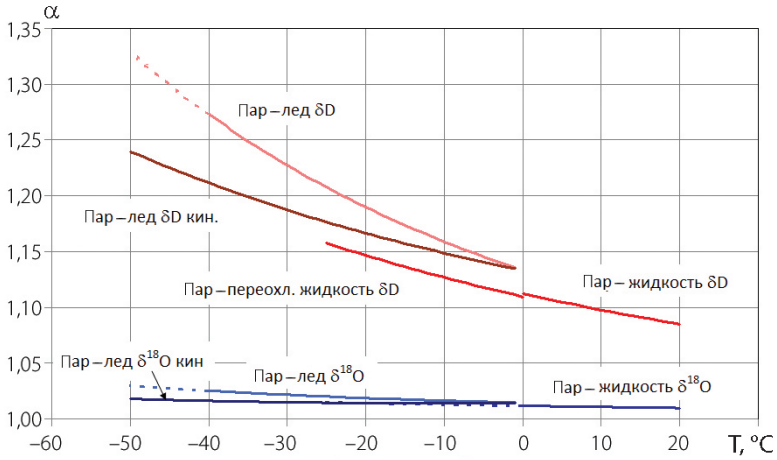

Рис. 3. Зависимость коэффициентов фракционирования (α) от температуры (*T*).

Кривые для систем пар — вода и пар — лед для кислорода-18 и дейтерия построены по уравнениям (3) — (7). Сплошные кривые — экспериментально определенные значения, пунктирные — экстраполированные значения. Также показаны эффективные коэффициенты фракционирования (с учетом кинетического эффекта, см. уравнение (16)) для системы пар — лед при значении *b* (см. уравнение (18)), равном 0,005.

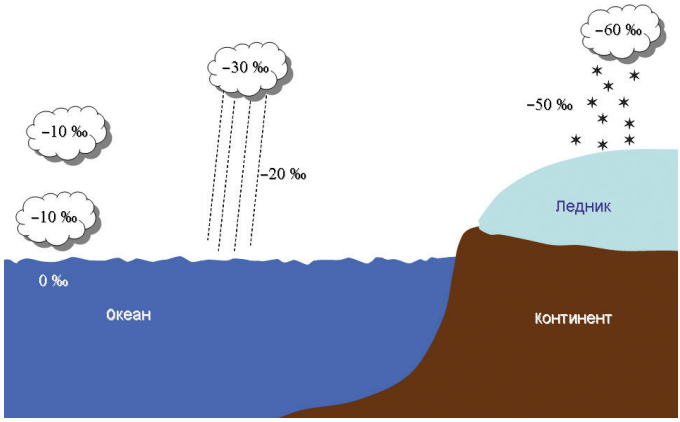

Рис. 4. Изменение изотопного состава осадков ($\delta^{18}O$) при движении воздушной массы из низких широт в полярные районы.

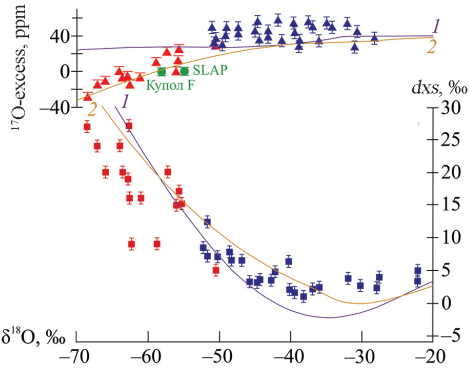

Рис. 11. Параметры ^{17}O-excess и *dxs* в антарктическом снегу (*Landais e. a*., 2012).

Синие значки — поверхностный снег, собранный по маршруту между станциями Марио Зукелли и Конкордия, красные значки — осадки в виде снега на станции Восток. Кривые рассчитаны по простой изотопной модели по двум сценариям — для двух значений *b* (см. уравнение (18)): *1*) b = 0,002; *2*) *b* = 0,004.

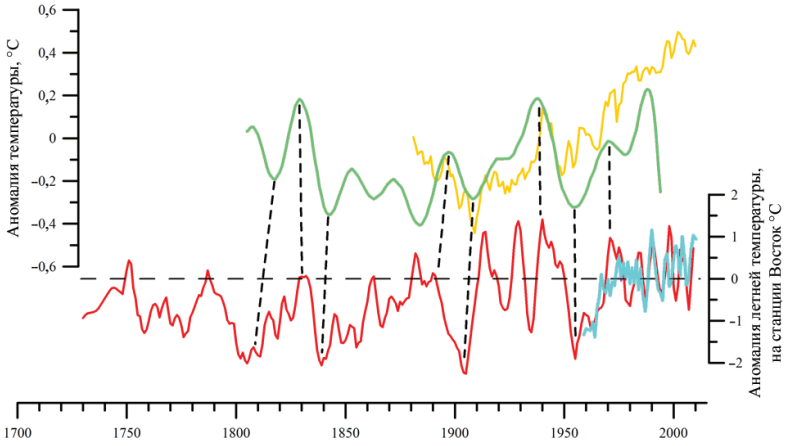

Рис 15. Аномалия температуры воздуха в районе станции Восток, Антарктида, и в Южном полушарии в целом (*Ekaykin e.a*., 2014).

Желтая кривая — аномалия температуры воздуха в Южном полушарии; зеленая кривая — сводная аномалия температуры в Антарктиде по данным шести ледяных кернов (*Schneider e.a*., 2006); красная кривая — сводная аномалия средней летней температуры воздуха в районе станции Восток по данным 15 шурфов и кернов; голубая кривая — инструментальные данные об аномалии средней летней температуры воздуха на станции Восток.

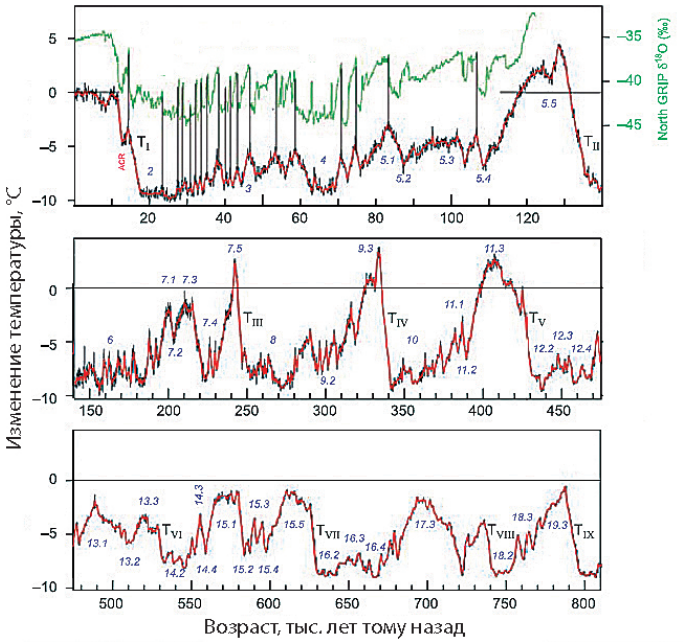

Рис. 14. Аномалия температуры воздуха в районе антарктической станции Конкордия за последние 810 тысяч лет (*Jouzel e.a.*, 2007).

Красная кривая — аномалия температуры воздуха (разность между значениями температуры в прошлом и в настоящее время) в районе Конкордии, рассчитанная на основе данных об изотопном составе (δD) ледяного керна проекта EPICA. Зеленая кривая — ряд изотопного состава ($\delta^{18}O$) ледяного керна из Гренландии за 120 тысяч лет. Зелеными цифрами указаны так называемые события Дансгора-Эшгарда в Гренландии, а синими — морские изотопные стадии. Буквой Т обозначены терминации (см. текст).

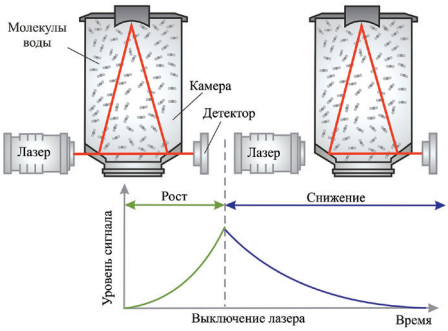

Рис. 17. Принцип действия лазерного анализатора изотопного состава.