

**Т.В. Ходжер, Л.П. Голобокова, О.В. Артемьева,  
Э.Ю. Осипов, Т.В. Погодаева, В.Я. Липенков\***

## **Исследования химического состава ледовых кернов полярных районов Земли (на примере ст. Восток, Антарктида)**

*Лимнологический институт СО РАН, г. Иркутск*

*\* Арктический и антарктический научно-исследовательский институт, г. Санкт-Петербург*

Поступила в редакцию 6.02.2007 г.

Представлены результаты комплексного анализа ледовых кернов со ст. Восток (Антарктида, скважина 5Г). По результатам химического анализа выявлена взаимосвязь ионного состава воды ледовых кернов с палеоклиматическими сигналами. Максимальные концентрации растворенных веществ (до 600 мкг/л) в ледовых кернах соответствуют периоду максимального последнего оледенения (возраст льда 22 тыс. лет). В «теплых» интервалах (МИС 1; 7,5 тыс. лет) и (МИС 5e; 126,6 тыс. лет) отмечается минимальное количество растворенных веществ (200–400 мкг/л). Сравнительный анализ результатов с данными международных исследований показал возможность постановки и успешного решения задач комплексного анализа ледовых кернов из полярных районов Земли.

### **Введение**

Известно, что на Земле происходили неоднократные изменения климата, и в настоящее время идет дискуссия об их масштабах и времени проявления. Одним из маркеров палеоклимата служит химический состав ледовых кернов полярных районов. Изучение химического состава этих ледовых кернов является одной из основных задач при исследовании состава атмосферы, вулканических процессов и других событий, происходивших на планете на протяжении последних сотен тысяч лет.

Российская антарктическая ст. Восток расположена в центре Восточной Антарктиды (78°28' ю.ш., 106°48' в.д.) на высоте 3488 м. Геофизическими исследованиями, проведенными в районе станции, было установлено наличие под толщей льда озера, названного оз. Восток. Толщина льда над его уровнем варьирует от 3750 до 4150 м. Это озеро считается самым большим субледниковым озером в Антарктиде [1].

Бурение льда на станции проводится с конца 1960-х гг. В 1989 г. заложена пятая по счету скважина, и в настоящий момент достигнута глубина бурения 3650 м. В результате исследований изотопного состава, размера кристаллов и других свойств льда показано, что выше глубины 3538 м лед метеорный, ниже 3539 м – озерный [2, 3]. В ходе 52-й Российской антарктической экспедиции бурение скважины планируется продолжить с перспективой проникновения в оз. Восток. Изучение 440-тысячелетней палеозаписи, полученной из ледового керна ст. Восток, выявило четыре макроклиматических цикла похолоданий и потеплений, которые характеризовались периодичностью, обусловленной из-

менением параметров земной орбиты. Была установлена тесная связь климата с изменениями содержания парниковых газов (CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>) в атмосфере [4–6]. Исследования химического состава ледовых кернов со станции Восток показали, что источниками растворимых частиц являются морские, почвенные или вторичные аэрозоли [7]. Однако в настоящий момент недостаточно данных по химии льда, которые могут дать ценную информацию для выявления маркеров аккумуляции, идентификации частиц пыли, а также палеоклиматических сигналов Земли.

В данной статье представлены результаты химического анализа ледовых кернов со ст. Восток (скважина 5Г), которые содержат летопись климата в пяти ключевых срезках за последние 126 тыс. лет.

### **Материалы и методы**

Ледовые керны со станции Восток (скважина 5Г, 17 секций, общая длина 689 см) были взяты из архива на ст. Восток. Для возрастной привязки использована усредненная глубинно-возрастная модель [8]. Выбранные для анализа керны соответствовали периодам – 7,5 тыс. лет (морская изотопная стадия – МИС 1, голоцен); 22,0 тыс. лет (МИС 2, последний ледниковый максимум); 55,6 тыс. лет (МИС 3, позднелейстоценовый интерстадиал); 111,6 тыс. лет (МИС 5d, первое позднелейстоценовое ледниковье); 126,6 тыс. лет (МИС 5e, последнее межледниковье).

Учитывая уникальность исследуемого объекта, специфику бурения льда [9], авторы, используя имеющиеся литературные данные [10] и собственный опыт работы, тщательно подошли к решению

методических вопросов в подготовке и проведении анализа химического состава кернов.

Ледовый керн обмывали деионизированной безбактериальной водой в помещении стерильного микробиологического бокса, где используются все правила чистой комнаты, включая спецодежду, и разрезали с шагом 2,5 см. Полученные образцы помещали в холодильную камеру с температурой  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  для последующих анализов. Извлеченный ледяной образец снова тщательно промывали деионизированной водой, расплавляя до изменения объема примерно на  $1/3$ , и помещали в полипропиленовый бокс с герметичной крышкой. Таяние пробы проводили при температуре  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В плаве воды сразу вели определение величины pH. Оставшуюся часть пробы фильтровали через мембранный фильтр с диаметром пор  $0,2\text{ }\mu\text{м}$  для последующего анализа ионов. Исследование химического состава воды проводили современными методами как с использованием имеющихся стандартных аттестованных методик, так и методик, специально разработанных в Лимнологическом институте СО РАН для ультрапресных вод [11, 12].

Для выявления маркеров аккумуляции, идентификации частиц пыли, следов вулканических проявлений в исследованиях включали анализ главных ионов  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  методом высокоэффективной жидкостной хроматографии («Милхром А-02»),  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  — атомной адсорбции (ААС-30) и масс-спектрометрии с плазменной ионизацией вещества (ICP-MS Agilent 7500). При выполнении данной работы расхождение баланса ионов составляло в среднем менее 8% и не превышало 15% при суммарной концентрации ионов ниже  $30\text{ }\mu\text{г/л}$ .

## Основные результаты и их обсуждение

Как показали результаты химического анализа талой воды, сумма ионов изменялась в пределах  $10\text{--}1500\text{ }\mu\text{г/л}$  (рис. 1). Величина pH растворов имела слабокислую реакцию, варьируя в пределах от 5,05 (МИС 3) до 6,40 (МИС 2). Основными ионами в воде льда всех секций исследованных нами ледовых кернов были ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ . Эти же ионы в воде метеорного льда являются основными согласно исследованиям и других авторов, несмотря на то что выборка результатов для сравнения производилась для разных глубин ледовой толщи станции (см. рис. 1) [7, 13].

В ледовых кернах, относящихся к периодам глобальных похолоданий (МИС 2,  $\sim 22\text{ тыс. лет}$  и МИС 5d,  $\sim 111,6\text{ тыс. лет}$ ), определены наиболее высокие концентрации растворенных веществ (в среднем  $400\text{--}600\text{ }\mu\text{г/л}$ ). В эпохи похолодания из-за роста межширотных контрастов происходит усиление ветров, идет формирование ледниковых покровов [1]. В результате снижения уровня моря осушаются шельфы, количество осадков сокращается, возрастает число взвешенных веществ в атмосфере. Запыленность атмосферы в первое позднеплейстоценовое ледниковье нашла отражение в уве-

личении в растаявшей воде ледовых кернов концентраций ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , в последний ледниковый максимум — ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ .

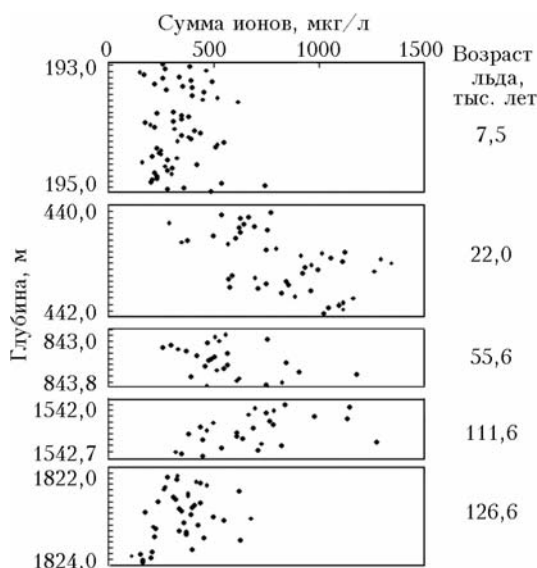


Рис. 1. Суммарное содержание ионов в растаявшей воде ледовых кернов со станции Восток

В первом случае большое влияние на загрязнение атмосферы, возможно, оказывала и активная вулканическая деятельность, следствием которой явился рост концентраций таких ионов, как  $\text{K}^+$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ . В период максимального оледенения ( $\sim 22\text{ тыс. лет}$ ) во льду накапливались минеральные частицы, о чем свидетельствует повышенное по сравнению с другими катионами содержание ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в ледовых кернах этого периода. Влияние континентов на химический состав минеральных веществ в эпоху последнего максимального оледенения подтверждается также повышенными концентрациями алюминия — одного из главных элементов земной коры [7].

В интервалах, соответствующих возрасту льда 7,5 и 126,6 тыс. лет (периоды глобального потепления), наблюдалось минимальное количество растворенных веществ ( $200\text{--}400\text{ }\mu\text{г/л}$ ). Главные ионы в ледовых кернах «теплого» периода —  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  — поступают в полярные районы с поверхности океанов и в результате вулканической деятельности.

В ходе химического анализа растаявшей воды всех ледовых кернов выявлено, что среди главных ионов наиболее высокие концентрации определены для аниона  $\text{SO}_4^{2-}$ , варьирующие от 44 до  $550\text{ }\mu\text{г/л}$  при среднем значении  $190\text{ }\mu\text{г/л}$ . Средняя величина концентрации ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ , по данным Легранда [7], составила  $180\text{ }\mu\text{г/л}$  (рис. 2). Наиболее высокое содержание сульфатов в воде определено в ледовых кернах, принадлежащих возрасту 22 тыс. лет (МИС 2), наименьшее — возрасту 126,6 тыс. лет (МИС 5e). Среди катионов при явном доминировании ионов  $\text{Na}^+$  в ледовых кернах в экстремальные палеоклиматические периоды (МИС 1; МИС 2; МИС 5d; МИС 5e) возрастают концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$ .

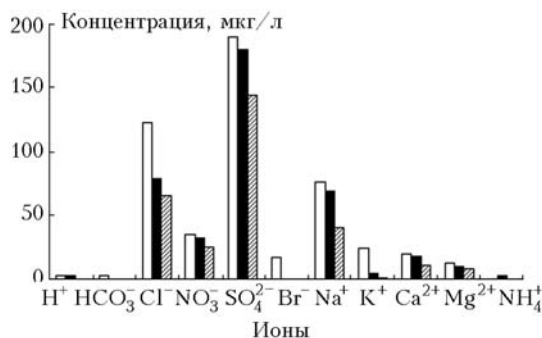


Рис. 2. Средние концентрации главных ионов в воде ледовых кернов со ст. Восток (Антарктида) (□ –ЛИН СО РАН, 2006; среднее значение для льда 17 секций; ■ – [7]; среднее значение для толщи льда 125–2080 м; ▨ – [10]; 3350–3535 м)

Данные по динамике суммарного содержания ионов в ледовых ядрах, как и по концентрациям отдельных ионов, полученные авторами, хорошо согласуются с результатами исследований других авторов (рис. 3). В работе Легранда с соавт. высокие концентрации ионов в воде ледовых кернов соответствуют периодам глобального похолодания, низкие – периодам потепления.

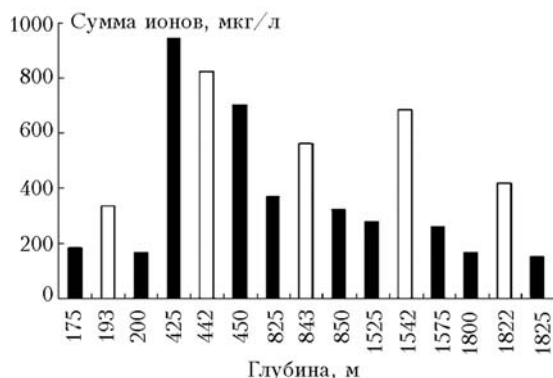


Рис. 3. Суммарное содержание ионов в растаявшей воде ледовых кернов со станции Восток (□ – ЛИИ СО РАН, 2006; ■ – [7])

### Заключение

По результатам химического анализа выявлена связь ионного состава воды ледовых кернов ст. Восток (Антарктида) с глобальными изменениями климата. Максимальные концентрации растворенных веществ (до 600 мкг/л) в ледовых ядрах соответствуют периодам глобального похолодания МИС 2 (22,0 тыс. лет) и МИС 5d (111,6 тыс. лет). В «теплых» интервалах МИС 1 (7,5 тыс. лет) и МИС 5e (126,6 тыс. лет) определены их мини-

мальные значения (200–400 мкг/л). Исследования дают возможность накопления опыта для будущего химического анализа воды из уникального природного объекта на Земле – ультрапресного подледникового оз. Восток.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ААНИИ В.Я. Липенкову и А.А. Екайкину за помощь по доставке образцов ледовых кернов.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН (Программа ОНЗ-14).

1. *Котляков В.М.* Избранные сочинения (6 кн.). Кн. 1: Гляциология Антарктиды. М.: Наука, 2000. 432 с.
2. *Зотиков И.А.* Антарктический феномен – озеро Восток // Природа. 2000. № 2. С. 61–68.
3. *Globe-girdling science in the golden gate city* // Science. Amer. Associat. for the Advan. of Science. 2001. V. 291. N 5509. P. 1689–1691.
4. *Petit J.-R., Jouzel J., Raynaud D., Barkov N.I., Barnola J.-M., Basile I., Bender M., Chappellaz J., Davisk M., Delaygue G., Delmotte M., Kotlyakov V.M., Legrand M., Lipenkov V.Y., Lorius C., Penin L., Ritz C., Saltzman E., and Steievenard M.* Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica // Nature. (Gr. Brit.). 1999. V. 399. P. 429–436.
5. *Masson-Delmotte V., Chappellaz J., Brook E., Yiou P., Barnola J.-M., Goujon C., Raynaud D., Lipenkov V.I.* Atmospheric methane during the last four glacial-interglacial cycles: Rapid changes and their link with Antarctic temperature // J. Geophys. Res. 2004. V. 109. D 12104, doi: 10.1029/2003JD004417.
6. *Raynaud D., Barnola J.-M., Souchez R., Lorrain R., Petit J.-R., Duval P., Lipenkov V.I.* The record for marine isotopic stage 11 // Nature. (Gr. Brit.). 2005. V. 436. P. 39–40.
7. *Legrand M., Lorius C., Barkov N.I., Petrov V.N.* Vostok (Antarctica) ice core: atmospheric chemistry changes over the last climatic cycle (160,000 years) // Atmos. Environ. 1988. V. 22. N 2. P. 317–331.
8. *Salamatina A.N., Tsyganova E.A., Lipenkov V.Ya., Petit J.-R.* Vostok (Antarctica) ice-core time-scale from datings of different origins // Annals of Glaciology. 2004. V. 39. P. 283–292.
9. *Талалай П.* Вокруг древнего озера // Наука и жизнь. 2005. № 12. С. 20–27.
10. *De Angelis M., Petit J.-R., Savarino J., Souchez R., Thieme M.H.* Contributions of an ancient evaporitic-type reservoir to subglacial Lake Vostok chemistry // Earth and planetary Science. Lett. 2004. N 222. P. 751–765.
11. *Baram G.I., Vereshchagin A.L., and Golobokova L.P.* Microcolumn High-Performance Liquid Chromatography with UV Detection for the Determination of Anions in Environmental Materials // J. Anal. Chem. 1999. V. 5. N 9. P. 854–857.
12. *Фомин Г.С.* Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. М., 2000. 840 с.

*T.V. Khodzher, L.P. Golobokova, O.V. Artem'eva, E.Yu. Osipov, T.V. Pogodaeva, V.Ya. Lipenkov.*  
**Investigation of ice core chemical composition in polar regions of the Earth (st. Vostok, the Antarctic).**

The results of comprehensive examination of chemical composition and biological component of the ice-cores (the total length of 689 cm) taken at the drilling hole 5 G at Vostok station (Antarctica) are presented. The cores contain a paleoclimate chronicle at five key sections from last 126.6 thousand years (the last climatic cycle). Results of examination of ionic composition of the ice-core water, performed with 2.5 cm resolution, allow revealing the relationship with paleoclimatic signals. The highest concentrations of dissolved solids in the ice-core waters (to 600 µg/L) correspond to the maximum of last glaciation (ice age is 22 thousand years). The lowest concentrations (200–400 µg/L) are recorded within «warm» intervals (MIS-1; 7.5 thousand years and MIS-5e; 126.6 thousand years). Comparative analyses of our results with those of international studies shows that goal-setting and successful solution of the tasks of comprehensive examination of Antarctic ice-cores is possible.

Исследования химического состава ледовых кернов полярных районов Земли...