

Изменение химического состава приповерхностного снега в Восточной Антарктиде по мере удаления от побережья

© 2012 г. Л.П. Голобокова¹, Т.В. Ходжер¹, Ю.А. Шибяев², В.Я. Липенков², Ж.-Р. Petit³

¹Лимнологический институт СО РАН, Иркутск;

²Арктический и Антарктический научно-исследовательский институт, Санкт-Петербург;

³Лаборатории гляциологии и геофизики окружающей среды, г. Гренобль, Франция

lg@lin.irk.ru

Статья принята к печати 15 августа 2012 г.

Антарктида, источники, снег, сульфаты, фактор обогащения.
Antarctica, enrichment factor, snow, sources, sulphates.

Приведены исследования химического состава образцов антарктического снега, отобранных по маршруту первого санно-гусеничного похода от станции Прогресс до станции Восток в сезонный период 53-й РАЭ (2008 г.). Пробы снега отбирались в шурфах, пройденных на расстоянии 55,3, 253, 337, 369, 403, 441, 480, 519, 560, 618, 819, 911 и 1276 км от станции Прогресс. Особенности горизонтального и глубинного распределения концентраций химических компонентов в снеге свидетельствуют о пространственной и временной изменчивости условий формирования снежного покрова вдоль маршрута. Химический состав снега зависит от поступления примесей, основные источники которых – морская поверхность, аридные области континентов и следы вулканических извержений. По мере удаления от побережья концентрация примесей морского происхождения уменьшается. Рассчитанный фактор обогащения элементов свидетельствует о возможном континентальном происхождении некоторых ионов в снежном покрове на среднем участке изученного профиля. В шурфах глубиной 150 см в 130–150 см от поверхности установлены повышенные концентрации сульфат-иона, указывающие на захоронение следов извержения вулкана Пинатубо (1991 г.). Для участков трассы с идентифицированными вулканическими проявлениями рассчитана скорость аккумуляции снега за период 1991–2007 гг., позволяющая датировать толщу снега.

Введение

Снежный покров Антарктиды – своеобразный индикатор состояния окружающей среды. Основная часть химического состава атмосферных осадков формируется в нижней части атмосферы, куда выбрасывается большое количество аэрозольного вещества. Изучение химического состава снега позволяет выделить слои, содержащие следы известных катастрофических событий (например, извержений вулканов). Зная год, когда произошло извержение вулкана, можно рассчитать среднюю скорость аккумуляции снега в данном районе за период с момента извержения до момента отбора пробы. Однако удалённость Антарктиды и изоляция водным фильтром на тысячи километров от других континентов не предполагают глобального переноса загрязняющих примесей [13]. Доминирующий вклад в формирование химического состава снега в Антарктиде вносит морская соль. Последнее хорошо видно по соотношениям между концентрациями Na^+ и других ионов в образцах свежеснежного покрова на побережье Терра Нова в Восточной Антарктиде, которые весьма близки по величине для тех же компонентов морской

воды [19]. По распределению в снеге морской соли чётко прослеживается пространственная изменчивость поступающих примесей.

Исследования образцов поверхностного снега в районе Земли Королевы Мод, отобранных на расстоянии до 350 км от края шельфового ледника, показали снижение в составе снега морских компонентов примерно на 64% с увеличением расстояния от берега на каждые 100 км [12]. Соотношение, близкое к морской воде, для концентраций Na^+ и нитратов (NO_3^-) не сохраняется, что исключает их морское происхождение [19]. В работе [17] подробно рассмотрены источники и механизмы, объясняющие колебания уровней содержания NO_3^- в снеге Антарктиды. Установлена цикличность в изменении концентрации этого иона, для которой характерны те же периоды (11, 22, 66 лет), что и для изменений солнечной активности и интенсивности полярных сияний [16].

В качестве наиболее вероятных источников сульфатов (SO_4^{2-}) рассматриваются континентальные или стратосферные источники [11, 13, 24]. Существует множество факторов, влияющих на химический состав снега антарктического материка, – широта, удалённость от берега, рельеф мест-

ности, сезонная изменчивость и др. [9, 10, 13, 21]. Слои снега с захороненными продуктами извержения вулканов идентифицируются по повышенным концентрациям неморского сульфата (nss-SO_4^{2-}) [13, 24]. В глубь континента примеси могут проникать с мелкодисперсными частицами аэрозоля и кислотообразующими газами. Исследования химического состава аэрозольного вещества разных размерных фракций в составе атмосферы Антарктиды свидетельствуют о преобладании мелкой фракции, на долю которой приходится 86% общего ионного баланса. Эта фракция характеризуется высоким содержанием сульфатов и повышенной кислотностью [10, 18, 21, 22]. Исследования на о. Джеймса Росса указывают на частое образование соляной кислоты в кислой среде атмосферы [8].

Сравнение химического состава поверхностного снега на разном удалении от берега моря помогает лучше понять факторы, влияющие на формирование снежного покрова Антарктиды. Исследование вертикальных разрезов снежной толщи даёт возможность проследить изменчивость этих факторов во времени. Наши исследования образцов приповерхностного снега (0–150 см) по маршруту следования санно-гусеничного похода от станции Прогресс до станции Восток (53-й РАЭ, февраль 2008 г.) позволили получить новые данные о вкладе различных источников в химический состав антарктического снега.

Материалы и методы исследования

Снег отбирался в специальные полипропиленовые контейнеры фирмы Corning из шурфов, пройденных в 55,3, 253, 337, 369, 403, 441, 480, 519, 560, 618, 819, 911 и 1276 км от станции Прогресс. Отбор вели непрерывно (каждые 10 см разреза снежной толщи) до глубины 100–150 см (табл. 1). Образцы снега в замороженном виде были доставлены на НЭС «Академик Федоров» в Арктический и Антарктический научно-исследовательский институт и далее в термоизоляционных ящиках самолётом в Лимнологический институт СО РАН (ЛИН СО РАН, г. Иркутск).

Перед определением ионного состава снега доставленные образцы были расплавлены при комнатной температуре. Затем полученные растворы фильтровали через ацетат-целлюлозные фильтры с диаметром пор 0,2 мкм. Анализ анионов (NO_3^- , SO_4^{2-}) выполняли на ионном хроматографе (Милихром А-02, Россия), катионов (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) и алюминия (Al) – на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ИСП-МС (Agilent 7500 се, США) [6]. Необходимое условие для получения надёжных данных о химическом составе ультрачистого антарктического снега – подтверждение результатов ана-

Таблица 1. Координаты отбора проб снега по маршруту следования санно-гусеничного похода от станции Прогресс до станции Восток (Антарктида) в феврале 2008 г.

Расстояние от станции Прогресс, км	Координаты отбора проб	
	ю.ш.	в.д.
55,3	69° 52' 17"	76° 35' 29"
253	71° 36' 39"	77° 44' 97"
337	72° 17' 25"	78° 49' 12"
369	72° 32' 3"	79° 21' 01"
403	72° 48' 16"	79° 56' 04"
480	73° 23' 06"	81° 20' 00"
519	73° 40' 18"	82° 04' 10"
560	73° 58' 33"	82° 50' 14"
618	74° 23' 50"	84° 02' 32"
819	75° 46' 59"	88° 34' 42"
911	76° 23' 08"	90° 58' 07"
1276	78° 12' 14"	103° 39' 11"

лизов в двух или нескольких лабораториях. С этой целью в октябре 2010 г. и сентябре 2011 г. в аккредитованную лабораторию гидрохимии и химии атмосферы ЛИН СО РАН для межлабораторного сравнения результатов химического анализа из лаборатории гляциологии и геофизики окружающей среды – LGGE (г. Гренобль, Франция) были доставлены 94 жидкие пробы из образцов растаенного снега, отобранных в Восточной Антарктиде и проанализированных в этой лаборатории. В этих образцах методом ионной хроматографии на приборе ICS-3000 (Dionex, США) были определены концентрации анионов SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- и катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Использовались аналитические колонки IonPac CS12A и IonPac AS19. В качестве стандартов применялись образцы Six Cation-II Standart и Seven Anion Standart-II (Dionex, США). Объём вводимого образца для катионов составлял 500 мкл, для анионов – 3000 мкл, скорость подачи элюента – 250 мкл/мин [23]. Сравнение результатов анализа концентраций SO_4^{2-} и Na^+ , выполненных в двух лабораториях, показало идентичность динамики их изменения от пробы к пробе и один порядок измеренных величин. Около 75% определений сульфат-иона, полученных в разных лабораториях, имело расхождение менее 30%, из них 32% результатов измерений отличались менее чем на 10%. Учитывая ультранизкий уровень концентраций определяемых компонентов (для SO_4^{2-} в среднем 70–150 мкг/дм³, а для Na^+ менее 40 мкг/дм³), можно сделать вывод о вполне удовлетворительной воспроизводимости результатов анализа одних и тех же образцов в двух независимых лабораториях (рис. 1).

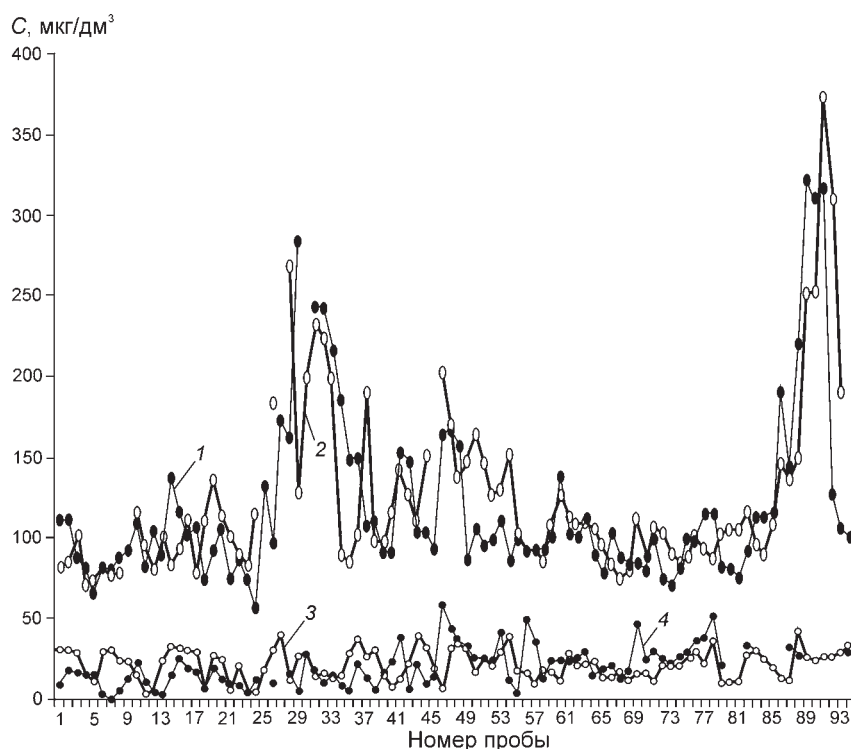


Рис. 1. Межлабораторное сравнение результатов измерений концентрации ионов SO_4^{2-} (1 – LGGE; 2 – ЛИИ СО РАН) и Na^+ (3 – LGGE; 4 – ЛИИ СО РАН) в талой воде из снега, собранного с поверхности Антарктиды

Fig. 1. Interlaboratory comparison of SO_4^{2-} ions concentration trends (1 – LGGE; 2 – Limnological Institute, SB RAS) and Na^+ (3 – LGGE; 4 – Limnological Institute, SB RAS) in melted snow water taken from surface of Antarctica

Результаты исследований

Пространственное распределение химических компонентов в поверхностном (0–10 см) слое снега.

Важная характеристика химического состава поверхностного снега Антарктиды – сумма концентраций преобладающих растворимых катионов щелочных (Na^+ , K^+) и щёлочноземельных металлов (Mg^{2+} , Ca^{2+}), а также сульфат-анионов (SO_4^{2-}). Для сравнения взята среднеарифметическая сумма концентраций этих ионов в снеге всех исследуемых шурфов в слое 0–100 см, равная около 210 мкг/дм^3 . В слое 0–10 см суммарное содержание ионов, превышающее эту величину, наблюдалось на расстоянии 55,3, 337, 560 и 1276 км от станции Прогресс. Максимальные концентрации составили около 260 мкг/дм^3 в снеге прибрежного шурфа и шурфа, удалённого от побережья на 560 км. При движении в глубь материка от точки на 55,3 км до точки на 519 км концентрация растворимых компонентов в снеге уменьшается примерно на 30% на каждые 70 км. Минимальное значение, равное 95 мкг/дм^3 , зафиксировано на 519-м километре (рис. 2). Это значение почти в 2 раза ниже концентраций растворимых примесей в поверхностном снеге на примерно таком же расстоянии от берега в районе Земли Королевы Мод [12]. В дальнейшем, по мере удаления от побережья, распределение концентраций имело волнообразный характер с повышением и понижением суммы ионов в среднем через 35–40 км и затуханием амплитуды колеба-

ний между высокими и низкими значениями. На расстоянии 560 км от побережья отмечается почти трёхкратный рост содержания суммы ионов, которое затем остаётся относительно высоким и в снеге более удалённых шурфов (см. рис. 2).

Вертикальное распределение химических компонентов в слое снега 10–100 см от поверхности ледника. Повышенные концентрации суммы ионов по сравнению со средней величиной чаще всего наблюдались в слоях снега, залегающих на глубине 50–100 см. В снеге шурфов, удалённых на 337, 369, 441, 560 и 1276 км, в некоторых слоях в интервале глубин 70–100 см они превышали 300 мкг/дм^3 . Максимальные концентрации ионов отмечены в снеге прибрежного шурфа: на глубине 50–60 см они составили 420 мкг/дм^3 , а на глубине 10–20 см – 472 мкг/дм^3 . В снеге шурфов на расстоянии 480 и 519 км суммы ионов во всём слое были ниже средних показателей (см. рис 2).

Как и на поверхности, в глубинном снеге наблюдался волнообразный характер распределения концентраций ионов. Наибольшая амплитуда между повышенными и пониженными концентрациями отмечена глубже 50 см. Слои снега с максимальными и минимальными концентрациями в разных шурфах иногда не совпадали по глубине и смещались на близлежащие верхние или нижние горизонты. Последнее может быть связано с ветровым переотложением и частичным перемешиванием снега. И в поверхностном, и в глубинном снеге

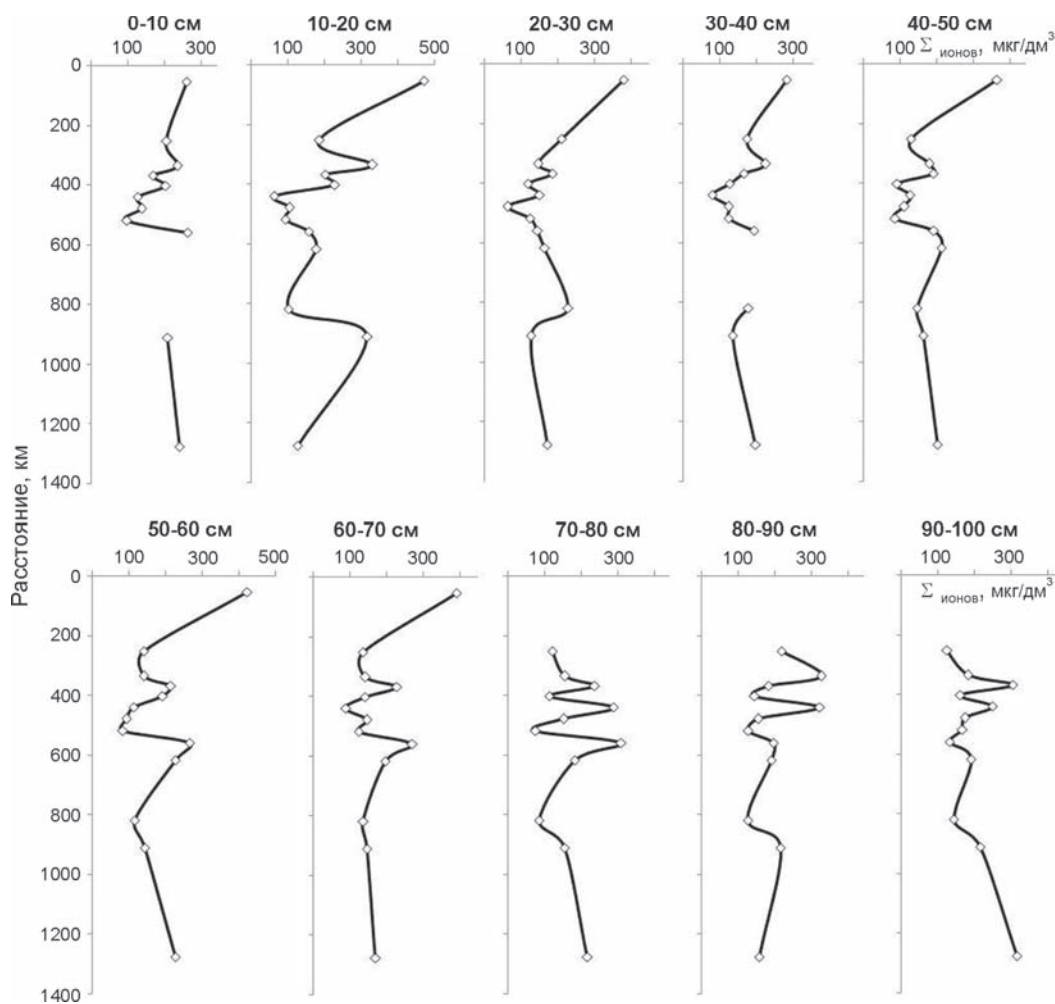


Рис. 2. Изменение суммарной концентрации ионов Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} в снеге на профиле станция Прогресс – станция Восток (февраль 2008 г.).

Fig. 2. Distribution of Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} ions in snow along the route Progress–Vostok (February 2008)

отмечается снижение концентраций примесей при движении от побережья до 519 км, которое затем сменяется их существенным ростом на участке профиля 560–618 км. При дальнейшем продвижении в глубь континента на расстояние 819 км от края ледника суммы ионов в снеге опять уменьшаются и становятся значительно ниже среднего уровня, а потом постепенно повышаются в снеге шурфов, удалённых от берега на 911 и 1276 км (станция Восток).

Распределение щелочных и щелочноземельных компонентов в приповерхностном снеге. Распределение в снеге концентраций отдельных щелочных и щелочноземельных компонентов представлено в табл. 2 в виде матричных диаграмм. В целом характер распределения компонентов схож, однако в количественном отношении отмеченные тенденции не всегда находятся в положительной корреляции. В качестве примера на рис. 3 проиллюстрировано распределение концентраций ионов Na^+ . Их содержание наиболее значительно в прибрежной точке отбора снега, где оно изменялось от 120 до 220 мкг/дм³. Отчётливо прослеживалось снижение

концентраций этого компонента на расстоянии 253, 519 и 819 км и рост – на удалении 337–369 и 560–618 км от станции Прогресс. Такой же характер распределения концентраций с максимумом в прибрежной точке отмечен для ионов Mg^{2+} . В отличие от Na^+ и Mg^{2+} концентрации Ca^{2+} и K^+ наиболее высоки в снеге на расстоянии 480–618 км. Между концентрациями пар ионов Na^+ – Mg^{2+} и K^+ – Ca^{2+} существует умеренно выраженная корреляционная связь с коэффициентами соответственно 0,50 и 0,42. Для всех щелочных и щелочноземельных компонентов сохраняется волнообразный характер распределения концентраций ионов.

Распределение сульфатов в приповерхностном снеге. В распределении сульфатов, как и в распределении щелочных и щелочноземельных элементов, прослеживалось снижение концентраций при удалении от побережья до 519 км и рост в снеге более удалённых шурфов. Наиболее явно эта тенденция выразилась в слое 0–70 см. Минимальное содержание сульфатов наблюдалось на глубине 20–50 см. Здесь же отмечался и менее выраженный волнообразный

Таблица 2. Концентрация ионов Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Na^+ в снеге (мкг/дм³) на профиле станция Прогресс – станция Восток (февраль 2008 г.)

Расстояние, км	Глубина залегания слоя снега, см									
	0–10	10–20	20–30	30–40	40–50	50–60	60–70	70–80	80–90	90–100
<i>Концентрации иона Mg^{2+}</i>										
55,3	6,2	8,4	6,9	6,1	8,4	1,2	1,7	–	–	–
253	2,8	1,9	3,7	2,2	1,3	2,5	3,3	1,3	1,6	3,3
337	2,3	1,1	0,9	2,0	1,7	1,2	2,1	1,9	2,3	1,7
369	2,1	0,9	1,3	2,4	3,4	1,2	1,0	0,6	0,0	2,3
403	1,6	1,1	0,3	0,4	0,9	0,5	0,4	0,9	1,2	1,6
441	2,3	2,6	1,7	3,2	2,9	2,5	2,0	4,2	3,3	2,5
480	1,8	2,4	1,8	1,4	1,6	1,3	1,7	0,6	1,1	2,5
519	1,0	0,8	1,4	1,6	1,2	1,2	1,4	1,8	1,7	2,5
560	2,5	2,1	1,7	1,6	2,3	2,4	3,0	2,4	2,3	1,5
618	–	6,3	7,4	–	6,3	1,1	3,3	8,1	5,6	4,9
819	–	0,5	1,6	1,2	0,7	3,6	1,1	1,3	3,8	0,9
911	1,6	3,5	1,4	3,4	3,1	2,2	1,9	1,3	1,9	2,7
1276	2,1	2,0	3,2	2,4	2,8	3,5	3,1	2,6	1,8	1,4
<i>Концентрации иона K^+</i>										
55,3	1,2	2,4	1,7	1,3	2,1	2,2	2,1	–	–	–
253	3,6	3,2	2,5	2,2	2,5	1,3	2,6	2,3	3,1	3,1
337	2,4	1,0	1,3	2,5	2,2	0,0	0,0	0,0	0,7	0,0
369	2,4	1,3	1,0	1,2	1,5	1,6	1,2	1,0	1,7	1,8
403	1,3	1,6	0,9	0,7	0,7	1,0	1,1	0,8	1,0	1,4
441	1,9	0,1	0,5	0,3	0,0	0,8	0,0	0,1	0,8	1,5
480	1,1	3,0	0,2	0,8	2,1	4,2	1,9	3,6	4,7	0,1
519	0,2	0,9	1,1	1,2	2,6	3,0	0,4	0,7	0,7	0,1
560	2,6	0,2	1,4	1,4	2,2	3,0	3,1	3,8	4,0	0,1
618	–	2,6	3,1	–	0,7	3,1	1,9	2,8	1,0	3,3
819	–	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,6	0,0	1,3	1,6
911	0,0	1,0	0,9	1,1	0,7	0,4	0,9	0,0	1,7	3,7
1276	2,1	2,3	2,2	2,7	3,3	2,4	3,1	3,8	2,6	3,4
<i>Концентрации иона Ca^{2+}</i>										
55,3	7	28	12	17	21	16	26	–	–	–
253	28	11	23	11	19	20	13	24	29	16
337	11	9	8	14	24	12	12	3	29	13
369	12	7	24	6	11	10	3	2	0	20
403	1	4	2	6	2	9	7	2	9	9
441	8	6	27	2	10	12	2	16	15	17
480	16	11	10	9	31	27	37	18	10	16
519	11	2	16	17	14	17	17	19	14	26
560	34	31	21	43	37	38	30	40	26	22
618	–	23	13	–	16	38	26	22	28	22
819	–	8	10	8	7	7	5	0	9	14
911	6	12	3	16	20	12	12	5	8	10
1276	12	15	13	15	17	9	8	7	32	21
<i>Концентрации иона Na^+</i>										
55,3	126	187	169	123	171	193	222	–	–	–
253	22	12	25	12	11	24	36	7	13	24
337	72	37	37	57	74	24	35	21	66	25
369	53	31	34	65	88	58	41	33	8	82
403	45	46	28	22	31	28	29	35	41	51
441	20	15	34	31	28	23	18	12	10	26
480	16	18	16	11	16	8	8	9	6	25
519	5	5	6	13	7	4	11	11	15	15
560	15	15	21	43	37	27	31	17	22	13
618	–	12	40	–	29	40	41	53	32	47
819	–	5	37	22	7	7	14	8	3	9
911	16	27	16	18	27	18	14	10	11	38
1276	13	10	12	15	17	26	22	19	10	23

*Прочерк означает, что пробы не отбирались.

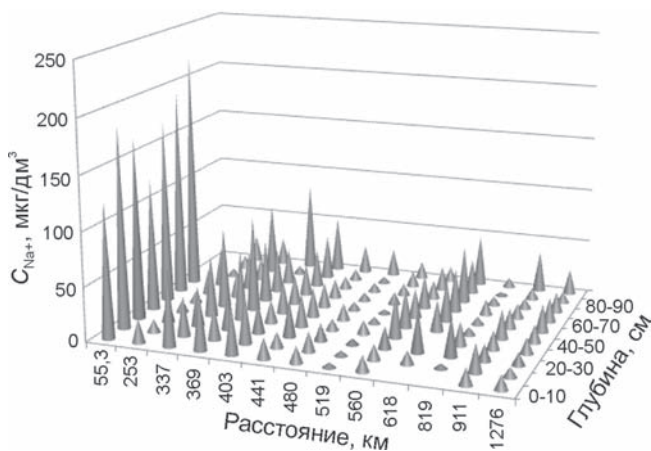


Рис. 3. Матричная диаграмма концентраций Na^+ в снегу на профиле станция Прогресс – станция Восток (февраль 2008 г.).

Fig. 3. Matrix diagram of sodium concentration in snow along the route Progress–Vostok (February 2008)

ход концентраций. На более низких горизонтах (70–100 см) тенденция к снижению количества сульфатов в снегу по мере удаления в глубь континента проявлялась слабее, но большей была амплитуда между повышенными и пониженными концентрациями (рис. 4). В снегу на станции Восток (1276 км) концентрации сульфатов выше, чем в близлежащих точках отбора проб (819, 911 км). Для сульфатов уста-

новлена слабая корреляция концентраций с ионами Mg^{2+} , K^+ и Ca^{2+} . В снегу шурфов на расстоянии 253, 560, 1276 км, вскрытых до 1,5 м, сульфаты имели высокие концентрации на глубине 130–150 см. Максимальное содержание этого иона зафиксировано в 253-х километрах и достигало 511 мкг/дм^3 .

Кислотность, нитраты. Расплавленные образцы снега имели слабокислую реакцию. Величина pH изменялась в диапазоне 4,2–5,6 с наибольшей повторяемостью значений 4,6–5,2. Наиболее кислыми были пробы снега из шурфа на расстоянии 337 км до глубины 70 см, где значения pH изменялись от 4,2 до 4,5. Существует слабая корреляционная связь величины pH с концентрациями ионов Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} и SO_4^{2-} .

В распределении нитратов в снегу наблюдался слабый тренд к снижению концентраций по мере удаления от края ледника. Минимальное их содержание отмечено на расстоянии 560 км. В глубинном распределении нитратов явных тенденций не выявлено. Корреляционный анализ не обнаружил связи концентраций нитратов с другими ионами.

Обсуждение результатов

Примеси, содержащиеся в антарктическом снегу, поступают с аэрозолями непосредственно из атмосферы (континентальная пыль, морская соль) либо продуцируются фотохимическими реакциями с вовлечением газов [11, 13, 16, 17]. Мощный источник посту-

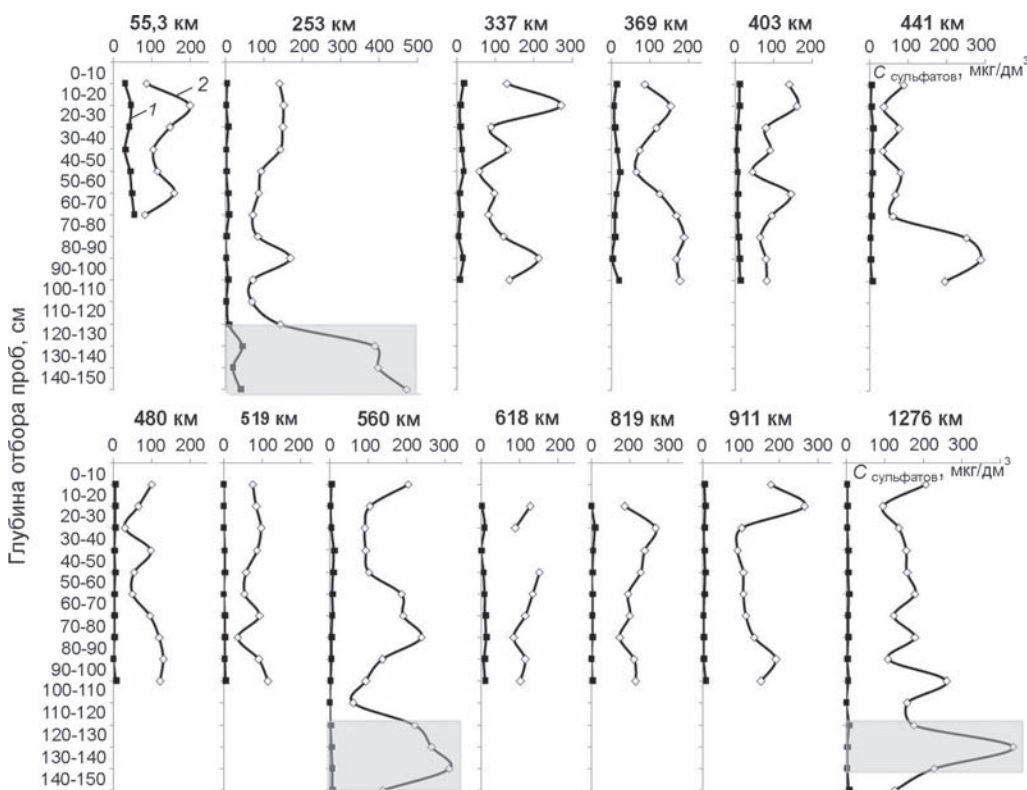


Рис. 4. Морские (1) и неморские (2) сульфаты в снегу на профиле станция Прогресс – станция Восток (мкг/дм^3).

Серый цвет соответствует интервалам захоронения следов извержения вулкана Пинатубо (1991)

Fig. 4. Marine (1) and non-marine (2) sulfates in snow along the route Progress–Vostok (mkg/dm^3).

Grey color correspond to intervals of burying tracks of Pinatubo eruption (1991)

пления аэрозолей в атмосферу – морская поверхность. Отметим, что на морской поверхности существует микрослой толщиной менее 150 мкм, в котором, благодаря поверхностно-активным веществам, концентрации растворённых компонентов во много раз выше, чем в слоях, расположенных ниже [7]. Известный механизм образования морских аэрозолей при разрушении пузырьков на границе раздела фаз «вода–воздух» приводит к появлению частиц субмикронной фракции с диаметром менее 0,3 мкм, которые могут переноситься на сотни и тысячи километров от источника. Аэрозоли, образующиеся при испарении капель воды, имеют намного больший диаметр и по размерам соответствуют грубодисперсной фракции. Эти частицы оседают вблизи источника и, скорее всего, имеют сезонный ход [3]. Исходя из этого, значительным источником повышенных концентраций ионов Na^+ в точке отбора проб, располагающейся в 55,3 км от станции Прогресс, могли быть аэрозоли, образовавшиеся и в результате разрушения пузырьков, и при испарении морской воды. Кратное сокращение концентраций Na^+ в снеге шурфа, пройденного на 253-м километре, по сравнению со снегом в шурфе на 55,3-м километре свидетельствует об уменьшении вклада образования морских аэрозолей в формирование химического состава снега. Установленное нами снижение влияния морского фактора согласуется с результатами других исследований [9, 19].

Компоненты антарктического снега, имеющие морское происхождение, например ионы Na^+ , легко растворимы в снежной воде. Однако в воде могут присутствовать и трудно растворимые вещества – алюмосиликаты, поступающие с минеральной пылью, растворимость которых возрастает в слабокислых растворах снега [1, 4]. Содержание Al в снеге в большинстве определений соответствовало аналитическому нулю. Наибольшее присутствие Al установлено в снеге шурфа на расстоянии 337 км, где были самые низкие величины рН, и на расстоянии 618 км от станции Прогресс (рис. 5). Концентрации Al определялись для выявления континентальных источников примесей в снеге.

Показательным критерием для оценки образования химического состава снежного покрова служит фактор обогащения (ФО) элементов по отношению к кларку земной коры [4, 20]. Идея использования этого фактора заключается в том, что соотношение элементов в снежном покрове терригенного происхождения должно соответствовать соотношению этих элементов в земной коре. Фактор обогащения обычно рассчитывают относительно одного из наиболее распространённых в земной коре элементов: Si, Al, Fe, S. В данной работе расчёты проводились по отношению к Al по формуле

$$\text{ФО} = (X/\text{Al})_{\text{снег}} / (X/\text{Al})_{\text{земная кора}}$$

где X – элемент, для которого рассчитывается ФО.

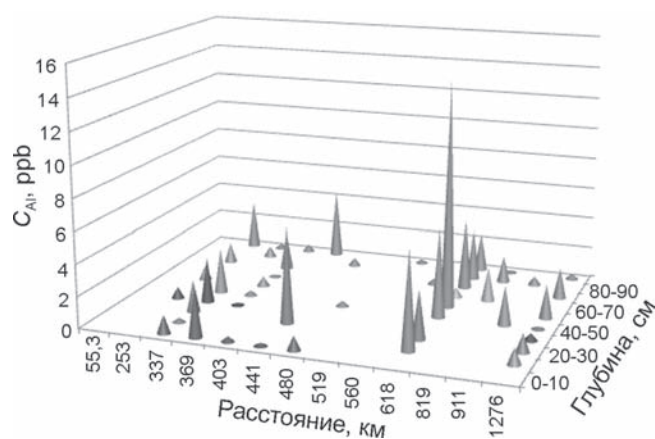


Рис. 5. Матричная диаграмма концентраций Al в снеге на профиле станция Прогресс – станция Восток

Fig. 5. Matrix diagram of aluminum concentrations in snow along the route Progress–Vostok

В нашем случае элементами X были Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и S. Содержание S рассчитывалось из концентраций иона SO_4^{2-} . Расчёт ФО проведён для участков трассы, где обнаружен Al. Согласно этой формуле, ФО компонентов снега, имеющих терригенное происхождение, должен быть близок к единице. Расчёты показали, что наиболее близки к единице факторы обогащения K^+ и Mg^{2+} . Фактор обогащения K^+ , равный единице, получен для образцов снега из шурфов, удалённых от берега на 253 км (на глубине 140–150 см), 403 км (140–150 см) и 618 км (глубже 50 см), аналогично для Mg^{2+} – в 369 км (70–80 см) и 403 км (90–100 см). Следовательно, допустимо говорить о континентальном происхождении этих компонентов. ФО других элементов отличались на 2–3 порядка от единицы, что свидетельствовало об их не терригенном или разнородном происхождении. Наиболее высокие ФО получены для S. Очевидно, что происхождение сульфатов в антарктическом снеге обусловлено в основном газофазовыми превращениями в атмосфере [1, 24].

Поступление минеральной пыли на Антарктический континент вероятнее всего связано с переносом воздушных масс при циклонических процессах. Известно, что наиболее часто циклоны, приносящие воздушные массы в Антарктиду, возникают у юго-восточных берегов Южной Америки, Южной Африки и Австралии. Углубляясь, они достигают 60–65° ю.ш., где обычно регенерируют. Глубокие циклоны с северо-запада становятся высокими и малоподвижными в районе между 80 и 95° в.д. и своей периферией могут захватывать обширные территории материка. Их смещение вдоль меридиана составляет 5–8° [5]. В возникающих фронтальных зонах возрастает скорость ветра, что способствует проникнове-

нию воздушных масс в глубь материка. Возможно, это объясняет повышение концентраций примесей в снеге из шурфов, удалённых на 560 и 618 км от станции Прогресс и расположенных между $73^{\circ}58' - 74^{\circ}23'$ ю.ш. и $82^{\circ}50' - 84^{\circ}02'$ в.д.

К потенциально наиболее существенному источнику континентального сульфата можно отнести вулканическую эмиссию серы [3]. Основываясь на известных формулах, были рассчитаны сульфаты морского ($ss-SO_4^{2-}$) и неморского ($nss-SO_4^{2-}$) происхождения:

$$[ss-SO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}] - [nss-SO_4^{2-}];$$

$$[nss-SO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}] - 0,06028[Na^+],$$

где $[SO_4^{2-}]$ – концентрация SO_4^{2-} в снеге; $[Na^+]$ – концентрация Na^+ в снеге; исходное содержание искоемых компонентов дано в мольной концентрации [14].

На рис. 4 показано изменение морских и неморских сульфатов в антарктическом снеге по трассе станция Прогресс – станция Восток в зависимости от глубины отбора образцов. Видно, что наибольшие концентрации сульфатов морского происхождения содержались в снеге, отобранном в 55,3 км от станции Прогресс. По мере удаления в глубь континента содержание морских сульфатов в снежной воде снижалось. В динамике сульфатов неморского происхождения на расстоянии 253, 560 и 1276 км, где пробы отбирались до глубины 150 см, прослеживались повышенные пики их концентраций. В точке 253 км рост концентраций $nss-SO_4^{2-}$ наблюдался в интервале 130–150 см, а максимум зафиксирован на глубине 140–150 см. Здесь же ФО калия был близок к единице. В пробах, отобранных на более далёком расстоянии от станции Прогресс, максимум концентрации сульфат-иона сместился в верхние слои. Так, в точке 560 км он определён в слое 130–140 см, а в точке 1276 км – 120–130 см. На рис. 4 области с высокими концентрациями $nss-SO_4^{2-}$ выделены серым цветом. Максимальные значения концентраций сульфатов, зафиксированные в этих глубинных интервалах, вероятнее всего, диагностируют захороненные следы извержения вулкана Пинатубо в июне 1991 г. в районе Филиппин с индексом эксплозивности (volcanic explosivity index, VEI), равным 6 [15].

При исследовании снежно-фирновой толщи слои известного возраста представляют собой ценные хроностратиграфические маркеры. Слои, содержащие следы вулканических извержений, могут быть использованы как реперные горизонты для стратиграфического датирования вышележащей снежной толщи. Идентификация слоёв с осадками извержения вулкана Пинатубо в районе ст. Восток – 1276 км (130 см) – позволила установить скорости аккумуляции снега за период 1993–2007 гг. При датировании в

расчёт принималась нижняя граница идентифицированного слоя. Для учёта уплотнения снега с глубиной использовано уравнение, полученное ранее на основании сводного профиля множества данных о плотности снега в районе станции Восток:

$$\rho = 7,46 \times 10^{-5}H + 0,35,$$

где ρ – плотность на глубине H (см), г/см³ [2].

Рассчитанная скорость аккумуляции снега составила 3,89 г/см³ в год.

Заключение

Выполнен детальный анализ результатов исследования химических компонентов антарктического снега на профиле станция Прогресс – станция Восток. Доминирующий вклад в химический состав снега до глубины 150 см вносят примеси морского происхождения. Они в основном определяют наблюдающуюся пространственную и временную изменчивость состава снега на изученном профиле. На расстоянии 519 км от побережья это влияние ослабевает. При дальнейшем продвижении в глубь континента появляются дополнительные источники поступления примесей в снежный покров Антарктиды, которые приводят почти к трёхкратному росту суммарной концентрации исследуемых компонентов на расстоянии 560–618 км от края ледника. Качественный состав снега при этом существенно не меняется. Повышенное содержание примесей в атмосфере может быть связано с преобладающими путями движения циклонических воздушных масс над этими районами. Присутствие примесей с содержанием Al на 618-м километре трассы может служить косвенным подтверждением этого предположения. Фактор обогащения элементов, близкий или равный единице, свидетельствует о возможном континентальном происхождении ионов K^+ и Mg^{2+} на среднем участке трассы.

В шурфах глубиной 150 см потенциальным временным маркером снежных отложений могут быть следы извержения вулкана Пинатубо (1991 г.). Такие следы обнаружены в интервале глубин 120–150 см по повышенным концентрациям неморских сульфатов ($nss-SO_4^{2-}$). В шурфе на 253-м километре пик концентраций зафиксирован на глубине 130–150 см. В шурфах на 560 и 1276 км от станции Прогресс он сместился в верхние слои – 120–140 см. Это свидетельствует об уменьшении средней скорости аккумуляции снега. Анализ временных рядов, характеризующих состояние и состав атмосферы, позволяет обнаружить источники поступления веществ, на основе переноса которых можно проследить атмосферную циркуляцию и климатические изменения.

Работа выполнена при поддержке Программы ОНЗ РАН № 11.9 и РФФИ, проект № 10-05 93109-НЦНИЛ-а.

Литература

1. Глинка Н.Л. Общая химия. М.: Интеграл-Пресс, 2002. 728 с.
2. Екайкин А.А., Липенков В.Я., Пету Ж.Р., Массон-Дельмотт В. Пятидесятилетний цикл в изменениях аккумуляции и изотопного состава снега на станции Восток // МГИ. 2003. Вып. 94. С. 163–173.
3. Ивлев Л.С., Довгалоук Ю.А. Физика атмосферных аэрозольных систем. СПб.: изд. СПбГУ, 1999. 256 с.
4. Интерпретация геохимических данных / Под ред. Е.В. Скларова. М.: Интернет Инжиниринг, 2001. 288 с.
5. Погосян Х. П. Общая циркуляция атмосферы. Л.: Гидрометеоздат, 1972. 393 с.
6. Ходжер Т.В., Голобокова Л.П., Осипов Э.Ю., Артемьева О.В., Масленникова М.М., Липенков В.Я., Шибяев Ю.А., Белозерова О.Ю., Лихошвай Е.В. Свидетельства вулканических извержений Тамбора и Кракатау (XIX в.) по данным химического и электронно-микроскопического исследования снежно-фирновых кернов из района станции Восток (Антарктида) // Лёд и Снег. 2011. № 1 (113). С. 105–113.
7. Шевченко В.П. Влияние аэрозолей на среду и морское осадконакопление в Арктике. М.: Наука, 2006. 226 с.
8. Aristarain A.J., Delmas R.J. Snow chemistry measurements on James Ross Island (Antarctic Peninsula) showing sea-salt aerosol modifications // Atmospheric Environment. 2002. V. 36. № 4. P. 765–772.
9. Bertle N., Mayewski P.A., Aristarain A., Barrett P., Becagli S., Bernardo R., Bo S., Xiao C., Curran M., Qin D., Dixon D., Ferron F., Fischer H., Frey M., Frezzotti M.; Fundel F., Genthon C., Gragnani R., Hamilton G., Handley M., Hong S., Isaksson E., Kang J., Ren J., Kamiyama K., Kanamor S., Kärkäs E., Karlöf L., Kaspari S., Kreuz K., Kurbatov A., Meyerson E., Ming Y., Zhang M., Motoyama H., Mulvaney R., Oerter H., Osterberg E., Proposito M., Pyne A., Ruth U., Simões J., Smith B., Sneed S., Teinilä K., Traufetter F., Udisti R., Virkkula A., Watanabe O., Williamson B., Winther J.G., Li Y., Wolff E., Li Z., Zielinski A. Snow chemistry across Antarctica // Annals of Glaciology. 2005. V. 41. № 1. P. 167–179.
10. Cincinelli A., Desideri P.G., Lepri L., Checchini L., Bubba M.D., Udisti R. Marine contribution to the chemical composition of coastal and inland Antarctic snow // Intern. Journ. of Environmental Analytical Chemistry. 2001. V. 79. № 4. P. 283–299.
11. Delmas R. J., Barnola J. M., Legrand M. Gas-derived aerosol in central Antarctic snow and ice: the case of sulphuric and nitric acids // Annals of Glaciology. 1982. V. 3. P. 71–76.
12. Kärkäs E., Teinilä K., Virkkula A., Aurel M. Spatial variations of surface snow chemistry during two austral summers in western Dronning Maud Land, Antarctica // Atmospheric Environment. 2005. V. 39. № 8. P. 1405–1416.
13. 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) // Atmospheric Environment. 1988. V. 22. № 1. P. 317–331.
14. Manual for sampling and chemical analysis. EMEP Cooperative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe. NILU: EMEP/CCC-Report 1/95. Reference: 0-7726. EMEP.1996. 176 p.
15. Newhall C.A., Self S. The volcanic explosivity index (VEI): An estimate of the explosive magnitude for historical volcanism // Journ. of Geophys. Research. 1982. V. 87. № C2. P. 1231–1238.
16. Olson S. Solar tracks in the snow // Science News. 1980. V. 118. № 20. P. 313–316.
17. Parker B.C., Zeller E.J., Gow A.J. Nitrogenous chemical composition of antarctic ice and snow // Antarctic Journ. of the United States. 1982. V. 14. № 5. P. 80–82.
18. Piccardi G., Casella F., Udisti R. Non-sea-salt contribution of some chemical species to the snow composition at Terra Nova Bay (Antarctica) // Intern. Journ. of Environmental Analytical Chemistry. 1996. V. 63. № 3. P. 207–223.
19. Prodi F., Belosi F., Santachiara G., Contini D., Di Matteo L., Grasso F. Chemical composition and shape of snow crystals in Antarctica // Il Nuovo Cimento C. 2008. V. 031. № 2. P. 157–173.
20. Rahn K.A. The chemical composition of the atmospheric aerosol // Technical Report, Graduate School of Oceanography, University of Rhode Island, 1976. 265 p.
21. Udisti R., Becagli S., Benassai S., Castellano E., Fattori I., Massimo I., Migliori A., Traversi R. Atmosphere-snow interaction by a comparison between aerosol and uppermost snow-layers composition at Dome C (East Antarctica) // Annals of Glaciology. 2005. V. 39. № 1. P. 53–61.
22. Udisti R., Becagli S., Castellano E., Traversi R., Vermigli S., Piccardi G. Sea spray and marine biogenic seasonal distribution to snow composition at Terra Nova Bay (Antarctica) // Annals of Glaciology. 1999. V. 29. № 1. P. 77–83.
23. Weiss J. Handbook of ion chromatography // Wiley-VCH, 2005. P. 461–547 / <http://books.google.ru>
24. Zielinski G., Mayewski P.A., Meeker L.D., Grönvold K., Germani M.S., Whitlow S.I., Twickler M.S., Taylor K.C. Volcanic aerosol records and tephrochronology of the Summit, Greenland, ice cores // Journ. of Geophys. Research. 1997. V. 102. № C12. P. 26625–26640

Summary

The paper presents data on chemical composition of snow in the Antarctica sampled along the first tractor traverse during the 53th Russian Antarctic Expedition from Station Progress (the sea coast) to Station Vostok (1,276 km from Progress). Specific features of horizontal and depth distribution of chemical components in snow revealed differences in conditions of formation of snow cover along the traverse in both spatial and time scales. Chemical composition of snow depends on the sources of admixture inputs onto the surface of the ice sheet (marine, continental and volcanic). The influence of sea factor decreases with the distance from the coast. Calculated factor of element enrichment indicated that some ions in snow cover were of continental origin in the middle of the traverse. Elevated concentrations of sulphate ions were recorded in snow-firn cores at 130–150 cm from the surface. They were attributed to signals of the Pinatubo volcano eruption (1991). Accumulation rate of snow was calculated for the traverse sites based on the depth of the Pinatubo layer.