= ТЕМАТИЧЕСКИЙ ВЫПУСК ПО ГЕОГРАФИИ ==

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ЛЕДНИКОВЫХ КЕРНОВ

© 2022 г. С. С. Кутузов^{a,*}, В. Н. Михаленко^{a,**}, М. Легран^{a,***}, А. Г. Хайрединова^{a,****}, М. А. Воробьёв^{a,*****}, М. М. Виноградова^{a,*****}

^aИнститут географии РАН, Москва, Россия *E-mail: kutuzov@igras.ru **E-mail: mikhalenko@igras.ru ***E-mail: michel.legrand@lisa.ipsl.fr ****E-mail: a.khairedinova@igras.ru *****E-mail: m.vorobyev@igras.ru *****E-mail: juvin@bk.ru Поступила в редакцию 07.02.2022 г. После доработки 15.02.2022 г. Принята к публикации 21.02.2022 г.

В статье представлен обзор современных исследований ледниковых кернов из неполярных районов Земли. В качестве примера комплексных исследований на территории России приводится описание основных результатов изучения ледниковых кернов Эльбруса. Полученные с сезонным разрешением данные о химическом и изотопном составе керна Эльбруса, охватывают период 1774—2009 гг., что позволило реконструировать различные аспекты загрязнения атмосферы в юго-восточной Европе с доиндустриальных времён до наших дней. Показана необходимость исследования нескольких ледниковых кернов из разных районов для реконструкции состава атмосферы, её загрязнения, реакции растительности и возникновения лесных пожаров на климатические изменения на территории России.

Ключевые слова: климатические изменения, ледники, ледниковый керн, химический состав атмосферы, микроэлементы, органические соединения, Эльбрус.

DOI: 10.31857/S0869587322060081

Изучение изменения климата и загрязнения атмосферы, а также их региональных особенностей — одна из наиболее важных задач современной науки. Проблему дифференциации антропогенных и естественных причин изменчивости климата невозможно решить с привлечением лишь коротких рядов инструментальных метеонаблюдений и моделей климата. Для продления инструментальных рядов используются палеоар-

КУТУЗОВ Станислав Сергеевич — кандидат географических наук, заведующий лабораторией, ведущий научный сотрудник ИГ РАН. МИХАЛЕНКО Владимир Николаевич — доктор географических наук, главный научный сотрудник ИГ РАН. ЛЕГРАН Мишель — заведующий Международной лабораторией палеоэкологических реконструкций ИГ РАН. ХАЙРЕДИНОВА Александра Гаяровна — младший научный сотрудник ИГ РАН. ВОРОБЬЁВ Мстислав Алексеевич — младший научный сотрудник ИГ РАН. ВИНОГРАДОВА Мария Михайловна — научный сотрудник ИГ РАН.

хивы — древесные кольца, озёрные и морские осадки, ледниковые керны, кораллы и пр. [1]. Косвенные данные могут достигать годичного и сезонного разрешения, они особенно важны для создания масштабных сетей континентального и даже глобального масштаба, их можно откалибровать относительно инструментальных данных. Таким образом косвенные данные обеспечивают создание хронологий, подходящих для статистического анализа и численного моделирования.

Один из самых информативных источников палеоклиматической информации — ледниковые керны. Органические и неорганические соединения и аэрозоли, присутствующие в атмосфере, попадают в снежную толщу и захораниваются в ледниках, позволяя реконструировать изменение атмосферы в данном регионе. Однако в самое ближайшее время в результате продолжающегося потепления есть опасность утратить их навсегда. В умеренных и тропических широтах из-за усили-

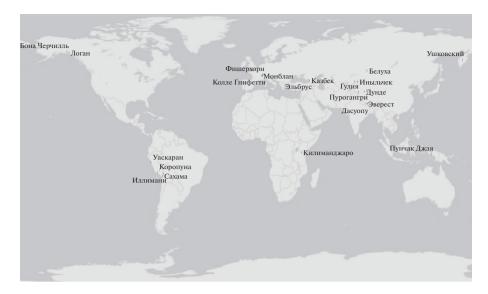


Рис. 1. Положение основных точек бурения горных регионов (дополнено [8])

вающегося таяния исчезают отдельные горные ледники, а в областях питания сохраняющихся ледников их толща вследствие инфильтрации талой воды полностью гомогенизируется и становится непригодной для палеогеографических исследований [2]. В то же время комплексные реконструкции климата и окружающей среды невозможны без учёта результатов исследования ледниковых кернов. В ледниках содержатся данные о температуре воздуха и атмосферных осадках, химическом и газовом составе атмосферы, твёрдых примесях, вулканической активности, антропогенной эмиссии различных загрязнителей.

В течение последних двух десятилетий было разработано несколько эффективных методов анализа ледниковых кернов, например, технология непрерывного проточного анализа (CFA) и технология масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с лазерной абляцией (LA-ICP-MS) для измерения химических веществ, сохранившихся в ледниковых кернах, с миллиметровым и субмиллиметровым разрешением. Полученные в результате данные со сверхвысоким разрешением помогли выявить сезонные сигналы химических компонентов и всё чаше используются для точного различения годовых слоёв кернов из Антарктиды, Гренландии и Альп [3, 4]. Большое развитие получили методы прямого датирования льда по радиоактивным изотопам ¹⁴С [5, 6], при этом количество органического углерода, необходимое для анализа, составляет всего 30 мкг, а объём образца — 100 мл.

В конце 2015 г. ведущие исследователи ледниковых кернов из Франции и Италии выступили с инициативой по созданию Фонда всемирного наследия природных объектов для будущих поколений. Предполагается провести бурение высоко-

горных ледников в ключевых районах с получением кернов льда и сохранить по одному керну из каждого района для будущих исследований. Данная инициатива включена в Международную гидрологическую программу ЮНЕСКО и Программу ООН по окружающей среде (UNEP). Первые исследования были проведены на ледниках Монблана (Альпы, Франция) и Иллимани (Боливия). Два буровых проекта успешно выполнены в России на Эльбрусе (Кавказ) и Белухе (Алтай) [7].

ИСТОРИЯ КЕРНОВОГО БУРЕНИЯ В НЕПОЛЯРНЫХ РАЙОНАХ

Одним из родоначальников современного кернового бурения в горах можно по праву считать Л.Г. Томпсона, который в 1970-х годах начал активное исследование неполярных регионов [8]. Первым проектом стало бурение ледника Келькайя в южном Перу в 1983 г., керн из которого датировался возрастом 1500 лет [9]. В течение последующих десятилетий география изучения высокогорных ледниковых кернов значительно расширилась. Исследования охватили Тибетское нагорье, Гималаи, Кордильеры, Перу, Боливию, Восточную Африку, Альпы, Аляску и северо-запад Соединённых Штатов, Алтай, Камчатку и Кавказ. В 2002 г. удалось получить самый глубокий ледниковый керн (460 м) в горах Св. Ильи на юго-востоке Аляски. В настоящее время керны льда получены фактически во всех горных районах мира включая тропические ледники Новой Гвинеи (рис. 1).

Вещества (аэрозоли и газы), обнаруживаемые в снегах и льдах инструментальными методами анализа, по сути отражают состав атмосферы в определённый период времени. Аэрозоли (твёр-

дые или жидкие частицы), которые поступают непосредственно с поверхности Земли, называют первичными аэрозолями. В выбросах первичных аэрозолей природного происхождения преобладает морская соль, кроме того, важное место занимают такие нерастворимые минеральные частицы, как пыль и вулканический пепел, частицы из дыма лесных пожаров. Антропогенные выбросы первичных аэрозолей образуются, как правило, в результате сжигания ископаемого топлива и биомассы [10].

Вторичные аэрозоли возникают при окислении в атмосфере многочисленных газов, выбрасываемых как природными, так и антропогенными источниками, - серы (диоксид серы, диметилсульфид), азота (монооксид азота, аммиак) и органических газов [11]. Преобладающей фракцией неорганического вторичного аэрозоля является смесь диоксида серы с аммиаком, причём происхождение этих аэрозолей может быть как природное, так и антропогенное. В настоящее время преобладают антропогенные источники происхождения диоксида серы за исключением вулканических районов в периоды извержений вулканов, когда происходят дополнительные мощные природные выбросы этого газа. Основные антропогенные источники аммиака — бытовые отходы животноводства, удобрения и сельскохозяйственные культуры.

Помимо происхождения, первичные или вторичные аэрозоли различаются по размеру частиц. Аэрозоли, состоящие из супермикронных частиц (1—10 мкм), легко повторно осаждаются вблизи источника происхождения (например, пепел). В отличие от них мелкодисперсные аэрозоли, состоящие из частиц субмикронного размера, могут переноситься к ледникам, далёким от регионов их происхождения. Всё это учитывается при интерпретации результатов исследований и позволяет реконструировать события прошлого.

Неорганические включения. Во многих случаях существенную долю от общей массы примесей в образцах льда составляют химические вещества, представляющие собой неорганические ионы (катионы и анионы) вместе с несколькими карбоксилатами. Основные ионные примеси в кернах льда можно разделить на категории по их типичным источникам [12, 13]. Среди морских ионов преобладают ионы растворимых солей, как правило, Na^+ и Cl^- со значительным количеством SO_4^{2-} и Mg^{2+} . С поверхности суши ионы поступают из пыли, переносимой ветром, в них преобладает Ca^{2+} , также присутствуют Na^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} и K^+ . Значение антропогенных источников ионов возросло в результате промышленной революции и в основном влияет на концентрации SO_4^{2-} , NO^{3-} и NH_4^+ . Биогенные источники содержат такие ионы,

NH₄⁺ и формиат (HCOO). Другие антропогенные аэрозоли поступают в атмосферу в результате сжигания ископаемого топлива и биомассы, они включают чёрный углерод (BC) и органический углерод (OC). В Гренландии было обнаружено значительное количество частиц микропластика [14]. Вулканические выбросы, хотя они и являют-

как сульфонат метана (CH_3SO_3 или MSA), SO_4^{2-} ,

ва, влияют преимущественно на концентрации SO_4^{2-} среди ионов, обнаруживаемых в ледниковых кернах.

ся сложными с точки зрения химического соста-

С 1980-х годов стало возможным проводить качественный и количественный анализ большинства ионов с помощью метода ионной хроматографии (IC). Кроме того, эти данные позволяют определять кислотность льда как разницу между суммой анионов и суммой катионов. Соотношение между рН и кислотностью пробы талого льда нелинейно. Знание кислотности льда — ключевая информация для достижения многих научных целей, включая оценку артефактов при измерении CO_2 в пузырьках воздуха путём таяния образцов льда, понимание возможных процессов, вызывающих ремобилизацию примеси после выпадения снега и др. Метод является базовым при анализе ледниковых кернов.

Наиболее детально исследованы ледниковые керны Европейских Альп. С момента запуска первых программ по бурению ледников в этом регионе в 1970-х годах были исследованы многочисленные керны [15]. В результате получены исчерпывающие данные об антропогенном воздействии на химический состав высокогорных областей. Было доказано антропогенное влияние на химический состав снега на высокогорных ледниках в XX в. В частности, обнаружено увеличение концентрации основных ионов, связанных с атмосферными аэрозолями (SO₄², NH³– и NH₄⁴) [16].

Химический состав ледниковых кернов Белухи на Алтае характеризуется ионами, образующимися в основном из частиц минеральной пыли, вторичных аэрозолей антропогенного происхождения и биогенных выбросов. Все ряды по SO_4^{2-} , NH^{3-} и NH_4^+ показывают антропогенный вклад, о чём свидетельствует повышение их концентрации во второй половине XX в. [17].

Состав ледникового керна с горы Музтаг-Ата (Памир, Китай) в основном определяется поступлениями пыли из обширных засушливых регионов Центральной Азии. Однако по сравнению с $\mathrm{Ca^{2+}}$ концентрации $\mathrm{SO_4^{2-}}$ и $\mathrm{NO^{3-}}$ увеличиваются быстрее после середины и конца 1970-х годов, что указывает на сильный антропогенный вклад [18]. Антропогенные выбросы $\mathrm{NH^{3-}}$ были реконструи-

рованы по данным ледниковых кернов, полученных в Гималаях [19] и в Тибете [20].

Развитие кернового бурения ледников в горах послужило началом более подробного изучения антропогенного загрязнения. Исследования горных регионов позволяют получать информацию о локальных источниках загрязнения [21]. За последние несколько лет работ по микроэлементному составу стало значительно больше, и это направление исследований становится всё более востребованным. Обзор работ по определению загрязнения атмосферы по данным ледниковых кернов приводится в работе [22]. Увеличение содержания микроэлементов в ледниках в течение XX в. подтверждается многими исследованиями. Повышенные концентрации целого ряда микроэлементов зафиксированы в Альпах [21, 23], в то же время во многих работах фиксируется уменьшение концентраций микроэлементов в последнее десятилетие вследствие принятия законов, ограничивающих выбросы.

Наиболее изученный в этом плане регион – Альпы. Было установлено, что содержание некоторых микроэлементов там практически не изменялось в течение XIX в., но с начала XX в. их концентрация увеличилась в 10 (Cu), 15 (Cd) и 30 (Zn) раз [24]. Данные о содержании Рь были использованы для реконструкции промышленных выбросов в различных регионах [22]. Исследования в Доломитовых Альпах показали, что V, Sb, Zn, Cd, Мо и Рb имеют в основном антропогенное происхождение, обусловленное использованием транспортных средств и близким расположением индустриальных районов. Однако содержание Fe, Mn, U и Ті зависит от состава коренных пород. Происхождение других микроэлементов определить сложнее: вероятнее всего, Ад имеет антропогенное происхождение, а Сг, Со, Си и Ва поступают из коренных пород, но отличных от альпийских [25].

Немногочисленны данные о микроэлементах ледников тропических широт. В керне горы Иллимани зафиксировали рост концентрации по сравнению с доиндустриальным периодом таких элементов, как Cu, As, Zn, Cd, Co, Ni и Cr. Значительное превышение содержания тяжёлых металлов связано с ростом металлургического производства в Перу, Чили и Боливии [26].

Первые данные о микроэлементном составе ледников Центральной Азии, охватывающие длительный период (1950—2000), получены на восточном Памире. С середины 1960-х до начала 1990-х годов зафиксировано увеличение концентрации Sb в 3 раза и Ві в 2 раза [27]. По керну ледника в восточном Тянь-Шане установлено увеличение Cd, Sb, Bi, Tl и Sn в течение 1953—2004 гг. Это служит показателем активизации антропогенной деятельности, в первую очередь развития

транспорта и увеличения выбросов выхлопных газов, роста промышленности в Китае, России и Казахстане [28].

Данные о микроэлементном составе в доиндустриальную эпоху были получены из керна горы Эверест на высоте 6518 м за период с 1650 по 2002 г. Современные концентрации большинства микроэлементов остаются на доиндустриальном уровне, однако содержание в кернах Ві, U и Сѕ увеличивалось с 1950 г., а S и Ca – с 1980-х годов [29]. В 2012 г. учёные из Китая продолжили изучение микроэлементов ледниковой толщи Эвереста. Изучались такие микроэлементы, как As, Mo, Sn, Sb, Bi, U и Cs. Установлено, что причиной изменения их содержания является сжигание топлива и производство цветных металлов. Были получены первые данные за большой промежуток времени (1205-2002), которые показали, что вплоть до 1960-х годов металлы поступали из природных источников, а после 1970-х годов усиливается действие антропогенных факторов [30].

На основе данных о концентрациях металлов в керне льда горы Белуха на Алтае, свидетельствующих об их атмосферном содержании в период 1700—1900-х годов, показано, что концентрации Рb, Cu, Zn, Sn и Ag отражают главным образом историю региональной горнодобывающей и металлургической промышленности рудного Алтая [31].

Геохимический профиль ледникового керна, полученного на северном плато Килиманджаро, показал очень низкие значения концентраций микроэлементов. Зафиксировано малое поступление вулканической пыли в течение позднего голоцена, что объясняется повышенным накоплением льда и увеличением размера ледника и довольно высокая аккумуляция в течение позднего голоцена, причём максимальные концентрации большинства микроэлементов приурочены к поверхностным слоям [32]. При исследовании кернов, подверженных инфильтрации воды, обнаружено, что часть микроэлементов не подвержена вымыванию и может быть использована для палеореконструкций [33].

Изучение микроэлементного состава ледниковых кернов началось с удалённых полярных регионов Антарктики [34], Гренландии и Арктики [35]. Далее это направление исследований распространилось на высокогорье, причём повсеместно. Во многих работах показано, что в течение XX в. концентрации большинства микроэлементов увеличились, но при этом содержание некоторых из них (Pb, Cd, Zn) в ряде горных стран (например, Альпы) в последние десятилетия стало уменьшаться благодаря контролю техногенных выбросов в Европе и Северной Америке [22].

Органические включения. Множество различных органических соединений (так называемые

летучие органические соединения) выбрасываются в атмосферу в результате различных антропогенных и естественных биологических процессов. Их доля во льду меньше, чем доля хорошо изученной неорганической фракции. При этом в отличие от неорганических соединений, специфичный и высокочувствительный к внешним факторам механизм образования органических молекул позволяет использовать их для более точной реконструкции источников и путей распространения атмосферных загрязнений. Органические соединения могут выступать в качестве маркеров антропогенной активности, пожаров, наземных биогенных выбросов и морской биологической активности. Кроме того, на основе данных, полученных с помощью этих маркеров, можно делать выводы о флуктуации температуры и крупномасштабных климатических изменениях в прошлом [36].

Большинство органических включений обнаруживается в ледниковых кернах в очень низких их концентрациях. До недавнего времени методы детектирования не позволяли использовать весь потенциал этих палеоклиматических маркеров, вследствие чего количество посвящённых им публикаций невелико, причём зачастую используются данные, полученные в полярных регионах [36]. Однако специфичность и относительно небольшое время жизни в атмосфере и льде многих органических молекул обеспечивает их исключительную информативность с точки зрения палеореконструкции региональных процессов, оказывающих влияние на химию атмосферы.

Органические примеси в атмосфере можно разделить на две группы: органические газы (алканы, C1-C3 монокарбоксильные кислоты, альдегиды и спирты) и аэрозоли, которые в свою очередь делятся на несгоревший (чёрный) углерод (ВС), водонерастворимые (WinOC) и водорастворимые органические соединения (WSOC). Основная доля аэрозолей (порядка 60%) приходится на WSOC [37].

Чёрный углерод является продуктом неполного сгорания угля, дизельного топлива, биотоплива и биомассы и служит самым сильным светоабсорбирующим компонентом взвешенных частиц [38]. Это твёрдые мелкие частицы, в основном состоящие из чистого углерода, которые абсорбируют солнечную радиацию во всех длинах волн. Чёрный углерод считается вторым по значимости антропогенным фактором глобального потепления после углекислого газа. ВС включает в себя целый ряд углеродсодержащих материалов, частично сгоревшие твёрдые остатки растительных тканей, графитизированные частицы сажи и летучие вещества, образующиеся при сгорании. Он отличается от других форм углерода и углеродистых соединений, содержащихся в атмосфере,

тем, что способен сильно поглощать видимый свет и сохранять свою основную форму при очень высоких температурах (4000 K), нерастворим в воде.

Основными источниками чёрного углерода служат открытое сжигание биомассы (лесные и степные пожары), биотоплива, используемого при отоплении, выхлопы дизельных двигателей. сжигание угля. Он может находиться в атмосфере до 10 дней, а затем отлагается на поверхности, вымываясь с атмосферными осадками. Благодаря малому размеру (менее микрометра) частицы ВС могут переноситься на большие расстояния, сильно влияя на радиационный баланс за счёт изменения альбедо поверхности. Прямые наблюдения за концентрацией ВС в атмосфере доступны только для ограниченного числа пунктов, измерения в которых, как правило, охватывают не более двух десятилетий [39]. Поэтому основным источником данных о динамике содержания ВС служат ледниковые керны. Такие записи были получены для трёх ледников в Альпах: Коль дю Дом, Колле Гнифетти и Фишерхорн [37, 40, 41], они свидетельствуют об увеличении концентрации антропогенного BC с середины XX в.

Всю совокупность органических соединений, содержащихся в ледниках, называют органическим углеродом (ОС). В ледниковом керне водорастворимые органические соединения и водорастворимые органические газы объединяют в группу растворённых органических соединений (DOC), которые включают в себя: C1–C3 монокарбоксилаты кислоты, С2-С12 ди-карбоксилаты, формальдегид, гуминоподобные вещества (HULIS), полициклические ароматические углеводороды, пестициды, полихлорированные бифенилы, пер- и полифторированные соединения. Одним из основных компонентов ОС (до 30%) являются HULIS (соединения, обладающие сильными полярными, кислотными и хромофорными свойствами, схожими с гуминовыми и фульвовыми кислотами) [42]. Предполагается, что HULIS являются преимущественно вторичными продуктами химических превращений биогенных прекурсоров. Однако сложная молекулярная структура, большое количество влияющих параметров, а также недостаток данных не позволяют однозначно установить механизмы образования этих соединений [43].

Органический углерод включает в себя как достаточно сложные молекулы, так и низкомолекулярные органические соединения, такие как муравьиная кислота, которые присутствуют во льду в количествах, сопоставимых с некоторыми неорганическими ионами, и поэтому именно они на данный момент наиболее хорошо изучены. Недостаток низкомолекулярных соединений — наличие множества источников их образования; на-

пример, муравьиная кислота является вторичным продуктом окисления атмосферных изопрена и монотерпенов, промышленных выбросов, а также выделяется в результате животноводческой деятельности и при лесных пожарах. Более сложные молекулы присутствуют в ледниках в значительно меньших концентрациях, что затрудняет их детектирование, причём источники их появления единичные или немногочисленные. Особенно высокая специфичность свойственна некоторым маркерам горения биомассы. В данную группу входит ряд дикарбоксильных кислот (пимелиновая, субериновая, пининовая, пиноновая), фталевая, ванилиновая, пара-гидроксибензойная, дегидроабиетиновая кислоты, а также продукты горения целлюлозы и гемицеллюлозы (левоглюкосан, галактосан и манносан). Эти соединения позволяют не только проводить палеореконструкцию пожаров, но и строить модели перемещения воздушных масс и изучать взаимное влияние различных факторов климатической изменчивости и пожаров [44].

Холодные горные ледники средних широт представляют собой прекрасные "архивы" короткоживущих воздушных загрязнений на временном диапазоне от нескольких десятилетий до нескольких веков. Соответственно, самым изученным с точки зрения количества работ и обнаруженных органических соединений является альпийский регион. Так, для ледника Коль дю Дом установлено, что масса водорастворимых органических соединений в атмосфере в летний период выросла в 2-3 раза с 1920 по 1990 г. В той же мере за этот период увеличилась масса как HULIS, так и моно-, дикарбоксилаты и формальдегида, она составляет уже 70% WSOC вместо 55% в прошлом. Наиболее вероятной причиной повышения доли HULIS летом является увеличение первичной продукции, так как прекурсоры данного класса соединений имеют биогенное происхождение. Однако большая часть увеличения WSOC обусловлена повышением вклада неизвестной фракции [45]. В целом с середины XX в. концентрация органического углерода в альпийском регионе удвоилась. Этот рост, скорее всего, вызван увеличением окислительной способности атмосферы, что в свою очередь приводит к увеличению образования вторичных органических аэрозолей [37]. Кроме того, установлено, что С2-С5 дикарбоксильные кислоты в Альпах имеют скорее естественное происхождение, чем антропогенное [45].

Исследования органических соединений выполнены для кернов Алтая [46], Тянь-Шаня [27], Альп [47] и Тибета [48]. К. Кавамура с соавторами [49] впервые получил данные по полуострову Камчатка для таких специфических маркеров горения биомассы, как левоглюкосан, дегидроабиетиновая кислота, ванилиновая кислота и пара-

гидроксибензойная кислота. Керн был пробурен на леднике в кратере вулкана Ушковский. Полученные концентрационные зависимости свидетельствуют о значительном распространении пожаров бореальных лесов (ключевое хранилище углерода) в течение последних 100 лет, что соответствует историческим данным.

Несмотря на огромный потенциал, данная область гляциохимии всё ещё мало изучена. В связи с ограниченным числом работ существуют значительные пробелы в понимании пространственного распределения, химического состава и физико-химических свойств органических соединений (а следовательно, их токсичности и влияния на климат), которые присутствуют в ледниковых кернах. Кроме того, низкие концентрации и высокая чувствительность органических соединений к загрязнениям требуют создания уникальных методик отбора и анализа проб.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ЛЕДНИКОВЫХ КЕРНОВ ЭЛЬБРУСА

В период с 2004 по 2020 г. в ходе изучения ряда ледниковых кернов Эльбруса получены значимые результаты. Первый глубокий ледниковый керн (181.8 м от поверхности до ложа ледника) был пробурен на Западном плато Эльбруса в 2009 г. на высоте 5150 м [50]. Вследствие больших абсолютных высот на этом участке практически отсутствует поверхностное таяние, а температура на глубине 10 м, где затухают её сезонные колебания, составляет —17°С, что обеспечивает полную сохранность всех изотопных и геохимических характеристик льда. При датировании льда использовались сезонные осцилляции изотопного состава кислорода и водорода (18O и ²H), а также отдельных

химических соединений – иона аммония (NH₄) и янтарной кислоты (НООССН2СООН). Для контроля возрастной шкалы применялись хорошо датированные реперные горизонты - пик повышенной концентрации трития (3H) 1963 г. и извержения вулканов Катмай (1912) и Косигуина (1835) [50]. Прямой подсчёт годовых горизонтов выполнен до глубины 168.5 м (131.6 м в.э.). На этой отметке ледниковый лёд датируется 1774 г. Для придонных слоёв льда проведено прямое датирование на основе содержания ¹⁴С твёрдых частиц в органическом веществе [6]. Максимальный возраст льда вблизи ложа может достигать 2 тыс. лет (\sim 1669 \pm 385 лет). К настоящему времени закончены все анализы химического и изотопного состава ледникового керна и на их основе выполнен ряд реконструкций климатических параметров (температуры воздуха и атмосферных осадков) и содержания различных веществ в ледниках Эльбруса [51].

Результаты исследования эльбрусского керна впервые позволяют сопоставить уровни концентрации чёрного углерода для различных регионов Европы. Методика отбора образцов и анализа содержания ВС детально изложена в работах [51, 52]. Благодаря непрерывному отбору образцов из керна в потоке было достигнуто высокое разрешение, позволяющее не только оценить долгопериодные тренды, годовую и сезонную изменчивость, но и выявить отдельные пики, связанные со специфическими событиями переноса ВС.

На протяжении последних 190 лет наблюдались значительные колебания концентрации ВС в толше эльбрусских ледников с большой внутригодовой изменчивостью. В течение XX в. отмечено повышение зимних, летних и годовых её значений (рис. 2). Наиболее интенсивный рост концентрации произошёл в 1950—1980-х годах (в 5 раз в летнее время и в 3 раза зимой по сравнению с доиндустриальным периодом). Расчёт траекторий движения отдельных частиц на Кавказ показал, что большинство аэрозолей поступает из Европы (71.0% летом и 55.6% зимой), в особенности из Восточной Европы и с Ближнего Востока (35.6% летом и 30.9% зимой) [52]. Сравнение полученных данных по керну Эльбруса с существуюшими каталогами выбросов антропогенного и биогенного (пожары) чёрного углерода для Западной, Центральной и Восточной Европы, а также стран Ближнего Востока [53] при общем сходстве продемонстрировало ряд отличий: в каталогах не обнаруживается рост концентрации чёрного углерода в 1960-х и 1970-х годах, а скорость сокращения выбросов, указанная в каталогах, не подтверждается данными по керну после 1980-х годов. Более того, зарегистрирован небольшой рост концентрации ВС в керне Эльбруса после 2000-х годов, который может быть связан как с изменениями антропогенной эмиссии, так и с летними лесными и степными пожарами в восточной части Европы в этот период, не отражёнными в каталогах [52]. На сегодняшний момент запись ВС в кернах Эльбруса — наиболее полный и подробный архив данных о содержании чёрного углерода в Европе.

Пыль по массе и влиянию на физические процессы является самым важным аэрозолем в атмосфере [54]. Работы по изучению переноса и отложения пыли на Эльбрусе начались в 2009 г., когда во время масс-балансовых работ на леднике Гарабаши, а также в шурфах на Западном плато были обнаружены отчётливо различимые горизонты пыли. С использованием геохимических методов, метеорологических данных и данных дистанционного зондирования было установлено, что минеральная пыль из регионов Северной Африки и пустынь Ближнего Востока регулярно поступает на поверхность ледников Кавказа [55].

Количество пыли в ледниковом керне зависит от многих факторов и отражает её концентрацию в атмосфере. В качестве индикатора пыли в ледниках Эльбруса было использовано содержание кальция (Ca²⁺). Ежегодно наблюдается массированный спорадический перенос пыли на Эльбрус из источников, расположенных на Ближнем Востоке и в Северной Африке. Это происходит 5-6 раз в год [56], чаще всего с Ближнего Востока. На Кавказ пыль из Сахары переносится 1-2 раза в год, и хотя это более редкие события, вещества переносится больше. Вторжения пыльных воздушных масс происходят чаще в весенне-летнее время. В период засух в регионах-источниках (Ближний Восток и Северная Африка) в атмосферу поступает большее количество минеральных частиц, которые в весенне-летний сезон переносятся на поверхность ледников. Отделить влияние двух источников на данном этапе исследований невозможно. Судя по всему, на протяжении последнего столетия в обоих регионах за счёт сокращения осадков и повышения температуры увеличивается засушливость. Вместе с этим растёт вероятность возникновения пыльных бурь в период, благоприятный для продвижения воздушных масс в сторону Кавказа.

Было установлено, что с 1950 г. значительно увеличилась частота и масса переносимой пыли во время спорадических событий и одновременно возросла фоновая её концентрация (на 100 ррb). Максимальная концентрация зарегистрирована для 1999 и 2000 гг. (980 и 850 ррb). Период повышенной концентрации пыли наблюдался и в 1960-х годах [56].

Из всех косвенных данных лишь ледники содержат информацию о количестве атмосферных осадков, которое определяет толщину годового горизонта ледника. Годовые горизонты в керне Эльбруса были выделены на основе сезонных вариаций δ^{18} О и δ D, иона аммония (NH_4^+) и янтарной кислоты. Каждый годовой слой по результатам анализов аммония и янтарной кислоты был разделён на две части, соответствующие осаждению снега в зимних условиях и в течение весны, лета и осени [6, 45, 50]. В результате удалось вычислить величину аккумуляции снега в точке бурения начиная с 1774 г.

Анализ метеосведений по Кавказу показал, что данные керна могут описывать территорию с радиусом до 100 км. Это позволяет расширить реконструкцию осадков за последние столетия по кернам из районов Безенги и Казбека на весь Северный Кавказ. Нами был предложен метод разделения зимних и летних сезонов с использованием показателя конвективной неустойчивости. В результате удалось существенно уточнить выделение годовых и сезонных осадков. Из-за влияния орографии происходит увеличение количе-

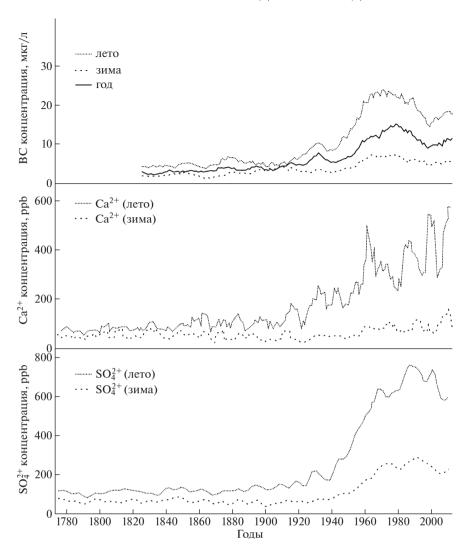


Рис. 2. Содержание чёрного углерода, ионов кальция и сульфатов в керне Эльбруса

ства атмосферных осадков по сравнению со среднегорными условиями в 1.5 раза. Прямой корреляции аккумуляции снега на Эльбрусе с данными метеостанций выявлено не было, однако в функциях распределения и спектральной плотности обнаружено однозначное сходство рядов годовых осадков на метеорологических станшиях Кавказа и данных ледникового керна. Это позволяет утверждать, что реконструкция аккумуляции осадков на Западном плато фактически означает их реконструкцию. Изменчивость осадков на Западном плато в основном определяется летним сезоном, в то же время в течение 245 лет вклад летних осадков статистически значимо уменьшается. Ледниковый керн, полученный на Эльбрусе, захватил максимум малого ледникового периода, который на Кавказе наблюдался в середине XIX в. По нашим данным, периоду отступания ледников на Кавказе, начавшемуся в конце 1840-х годов, предшествовала длительная отрицательная аномалия увлажнения в летний сезон, которая сопровождалась ростом летней температуры воздуха. Рост зимней аккумуляции в этот период не мог компенсировать общее снижение увлажнения, он сказывался лишь на лавинном режиме территории. В 1920-е годы режим осадков резко изменился: длительный период летних положительных аномалий увлажнения сменился высокой повторяемостью летнего дефицита осадков. Современное усиление как летней, так и зимней аккумуляции, несмотря на продолжающееся повышение температуры воздуха, послужило причиной стационирования фронтов ледников и их незначительного продвижения в 1970—1980-х годах.

* * *

Ледниковые керны из неполярных районов используются для изучения условий окружающей

среды в прошлом. Измерение химического состава ледниковых кернов показывает состав газов и аэрозолей в атмосфере. В последние годы был достигнут значительный прогресс в развитии аналитических методов и точности датирования. Керны льда были получены в большинстве горных районов мира на ледниках с различными гляциометеорологическими характеристиками. Для некоторых точек пробурено несколько кернов, что открывает возможность сравнения данных и определения влияния локальных условий снегонакопления на палеоклиматический сигнал. Использование нескольких ледниковых кернов из одного региона, отличающихся по своим гляциологическим условиям, приобретает особую значимость для построения общих хронологий и сравнения с инструментальными данными.

Информация, полученная в последние годы на территории России по кернам Эльбруса и Белухи, значительно расширила базу данных о составе атмосферы Северной Евразии в прошлом и может быть использована для оценки региональных факторов, влияющих на эмиссию аэрозолей и условия циркуляции атмосферы в умеренных широтах.

Гляциохимические анализы ледниковых кернов в горных районах, расположенных в непосредственной близости от источников эмиссии, дают всестороннее представление об антропогенном воздействии на химический состав атмосферы за последние столетия и первые тысячелетия. При этом некоторые аспекты (изучение органических соединений, определение источников поступления микроэлементов) ещё недостаточно исследованы, и можно ожидать развития этих направлений в ближайшие десятилетия.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Статья подготовлена по материалам исследований по мегагранту (соглашение № 075-15-2021-599 от 08.06.2021) "Палеоэкологические реконструкции как ключ к пониманию прошлых, текущих и будущих изменений климата и окружающей среды в России". Обзор работ по микроэлементному составу ледниковых кернов выполнен в рамках государственного задания Института географии РАН № FMGE-2019-0004.

ЛИТЕРАТУРА

- PAGES 2k Consortium. A global multiproxy database for temperature reconstructions of the Common Era // Sci. Data. 2017. V. 4. P. 170088.
- Thompson L.G., Davis M.E., Mosley-Thompson E. et al.
 The impacts of warming on rapidly retreating high-altitude, low-latitude glaciers and ice core-derived climate records // Global and Planetary Change. 2021. V. 203. P. 103538.

- 3. Bohleber P., Erhardt T., Spaulding N. et al. Temperature and mineral dust variability recorded in two low-accumulation Alpine ice cores over the last millennium // Climate of the Past. 2018. V. 14 (1). P. 21–37.
- 4. Winstrup M., Vallelonga P., Kjær H.A. et al. A 2700-year annual timescale and accumulation history for an ice core from Roosevelt Island, West Antarctica // Clim. Past. 2019. V. 15 (2). P. 751–779.
- Sigl M., Jenk T.M., Kellerhals T. et al. Towards radiocarbon dating of ice cores // J. Glaciol. 2009. V. 55 (194). P. 985–996.
- Preunkert S., Legrand M., Kutuzov S. et al. The Elbrus (Caucasus, Russia) ice core record. Part 1: reconstruction of past anthropogenic sulfur emissions in southeastern Europe // Atmos. Chem. Phys. 2019. V. 19. P. 14119–14132.
- 7. https://www.ice-memory.org/
- Михаленко В.Н. Глубинное строение ледников тропических и умеренных широт. М.: Изд-во ЛКИ, 2008.
- 9. Thompson L.G., Mosley-Thompson E., Dansgaard W., Grootes P. The Little Ice Age as recorded in the stratigraphy of the tropical Quelcaya Ice Cap // Science. 1986. V. 234. P. 361–364.
- 10. *Legrand M. and Wolff E.W.* The Cryospheric Archive of the Past Atmosphere: Aerosol and Soluble Gases in Ice Cores in Chemistry in the Cryosphere. Singapore: World Scientific Publishing, 2022. P. 687–753.
- 11. Singh H.B. and Zimmermann P.R. Atmospheric distribution and sources of nonmethane hydrocarbons, in Gaseous pollutant: Characterization and cycling / J.O. Nriagu, ed. New York: John Wiley and Sons, 1992.
- Legrand M., Mayewski P. Glaciochemistry of polar ice cores: A review // Rev. Geophys. 1997. V. 35 (3). P. 219–243.
- 13. *Eichler A., Tinner W., Brütsch S. et al.* An ice-core based history of Siberian forest fires since AD 1250 // Quat. Sci. Rev. 2011. V. 30 (9–10). P. 1027–1034.
- 14. Bergmann M., Mützel S., Primpke S. et al. White and wonderful? Microplastics prevail in snow from the Alps to the Arctic // Sci. Adv. 2019. V. 5 (8). eaax1157.
- Bohleber P. Alpine Ice Cores as Climate and Environmental Archives in Oxford Research Encyclopedia of Climate Science 2019. https://doi.org/10.1093/acrefore/9780190228620.013.743
- Preunkert S., Wagenbach D. and Legrand M. A seasonally resolved alpine ice core record of nitrate: Comparison with anthropogenic inventories and estimation of

preindustrial emissions of NO in Europe // J. Geophys.

- Res. Atmos. 2003. V. 108 (D21). P. 4681.
 17. Olivier S., Blase C., Brütsch S. et al. Temporal variations of mineral dust, biogenic tracers, and anthropogenic species during the past two centuries from Belukha ice core, Siberian Altai // J. Geophys. Res. 2006. V. 111
- 18. Zhao H., Xu B., Yao T. Et al. Records of sulfate and nitrate in an ice core from Mount Muztagata, central Asia // J. Geophys. Res. 2011. V. 116. P. D13304.
- 19. *Kang S., Mayewski P.A. et al.* Glaciochemical records from a Mt. Everest ice core: relationship to atmospheric circulation over Asia // Atmos. Environ. 2002. V. 36 (21). P. 3351–3361.

(D5). P. D05309.

- Zou X., Hou S., Wu S. et al. Ice-core based assessment of nitrogen deposition in the central Tibetan Plateau over the last millennium // Sci. Total Envir. 2022. V. 814. P. 152692.
- 21. Barbante C., Schwikowski M., Do Rng T. et al. Historical record of European emissions of heavy metals to the atmosphere since the 1650s from alpine snow/ice cores drilled near Monte Rosa // Environ. Sci. Technol. 2004. V. 38. P. 4085–4090.
- 22. Gabrielli P., Vallelonga P. Contaminant Records in Ice Cores // Blais J., Rosen M., Smol J. (eds) // Environmental Contaminants. Developments in Paleoenvironmental Research. 2015. V. 18. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-017-9541-8 14
- Legrand M., McConnell J.R., Lestel L. et al. Cadmium pollution from zinc-smelters up to fourfold higher than expected in western Europe in the 1980s as revealed by alpine ice // Geophys. Res. Lett. 2020. V. 46. P. e2020GL087537.
- 24. Van de Velde K., Barbante C., Cozzi G. et al. Changes in the occurrence of silver, gold, platinum, palladium and rhodium in Mont Blanc ice and snow since the 18th century // Atmos. Envir. 2000. V. 34 (19). P. 3117—3127.
- 25. Gabrielli P., Cozzi G., Torcini S. et al. Trace elements in winter snow of the Dolomites (Italy): a statistical study of natural and anthropogenic contributions // Chemosphere. 2008. V. 72 (10). P. 1504–1509.
- Correia A., Freydier R., Delmas R.J. et al. P. Trace elements in South America aerosol during 20th century inferred from a Nevado Illimani ice core, Eastern Bolivian Andes (6350 m asl) // Atmos. Chem. Phys. 2003. V. 3. P. 1337–1352.
- Li X., Qin D. and Zhou H. Organic acids: differences in ice core records between Glacier 1, Tianshan, China and the polar areas // Chinese Sci. Bull. 2001. V. 46. P. 80–83
- 28. *Liu Y., Hou S., Hong S. et al.* Atmospheric pollution indicated by trace elements in snow from the northern slope of Cho Oyu range, Himalayas // Environ Earth Sci. 2011. V. (63). P. 311–320.
- 29. *Kaspari S., Mayewski P.A. et al.* Recent increases in atmospheric concentrations of Bi, U, Cs, S and Ca from a 350-year Mount Everest ice core record // J. Geophys. Res. Atmos. 2009. V. 114 (D4). P. D04302.
- 30. *Hong S., Lee K., Hou S. et al.* An 800-Year Record of Atmospheric As, Mo, Sn, and Sb in Central Asia in High-Altitude Ice Cores from Mt. Qomolangma (Everest), Himalayas // Envir. Sci. Tech. 2009. V. 43 (21). P. 8060–8065.
- 31. Эйрих С.С., Эйхлер А., Тоблер Л., Швиковски-Гигар М. Отражение истории горной и металлургической промышленности Алтая XVIII—XIX веков в ледовом керне высокогорного ледника горы Белуха // Известия АО РГО. 2016. № 4 (43). С. 68—80.
- 32. Gabrielli P., Hardy D.R., Kehrwald N. et al. Deglaciated areas of Kilimanjaro as a source of volcanic trace elements deposited on the ice cap during the late Holocene // Quat. Sci. Rev. 2014. V. 93. P. 1–10.
- 33. Avak S., Schwikowski M. and Eichler A. Impact and implications of meltwater percolation on trace element re-

- cords observed in a high-Alpine ice core // J. Glaciol. 2018. V. 64 (248). P. 877–886.
- 34. *Gabrielli P., Barbante C., Boutron C. et al.* Variations in atmospheric trace elements in Dome C (East Antarctica) ice over the last two climatic cycles // Atmos. Envir. 2005. V. 39 (34). P. 6420–6429.
- 35. Barbante C., Boutron C., Morel C. et al. Seasonal variations of heavy metals in central Greenland snow deposited from 1991 to 1995 // J. Envir. Monitor. 2003. V. 5 (2). P. 328–335.
- 36. Giorio C., Kehrwald N., Barbante C. et al. Prospects for reconstructing paleoenvironmental conditions from organic compounds in polar snow and ice // Quat. Sci. Rev. 2018. V. 183. P. 1–22.
- 37. Legrand M., Preunkert S., Oliveira T. et al. Origin of C2–C5 dicarboxylic acids in the European atmosphere inferred from year-round aerosol study conducted at a west-east transect // J. Geophys. Res. Atmos. 2007. V. 112 (D23). P. D23S07.
- 38. *Bond T.C.*, *Doherty S.J.*, *Fahey D.W. et al.* Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment // J. Geophys. Res. Atmos. 2013. V. 118. P. 5380–5552.
- Collaud Coen M., Weingartner E., Nyeki S. ey al. Long-term trend analysis of aerosol variables at the high alpine site Jungfraujoch // J. Geophys. Res. 2007. V. 112. P. D13213.
- 40. *Jenk T.M.*, *Szidat S.*, *Schwikowski M. et al.* Radiocarbon analysis in an Alpine ice core: record of anthropogenic and biogenic contributions to carbonaceous aerosols in the past (1650–1940) // Atmos. Chem. Phys. 2006. V. 6 (12). P. 5381–5390.
- 41. Lavanchy V.M.H., Gäggeler H.W., Schotterer U. et al. Historical record of carbonaceous particle concentrations from a European high alpine glacier (Colle Gnifetti, Switzerland) // J. Geophys. Res. Atmosph. 1999. V. 104 (D17). P. 21227—21236.
- 42. *Kiss G., Varga B., Galambos I. and Ganszky I.* Characterization of water soluble organic matter isolated from atmospheric fine aerosol // J. Geophys. Res. Atmos. 2002. V. 107 (D21). P. 8339.
- 43. Guilhermet J., Preunkert S., Voisin D., Baduel C. and Legrand M. Major 20th century changes of water-soluble humic-like substances (HULISWS) aerosol over Europe inferred from Alpine ice cores // J. Geophys. Res. Atmos. 2013. V. 118 (9). P. 3869–3878.
- 44. *Rubino M., D'Onofrio A., Seki O. and Bendle J.A.* Icecore records of biomass burning // Anthr. Rev. 2016. V. 3. P. 140–162.
- 45. Legrand M., Preunkert S., Jourdain B. et al. Water-soluble organic carbon in snow and ice deposited at Alpine, Greenland, and Antarctic sites: a critical review of available data and their atmospheric relevance // Clim. Past. 2013. V. 9. P. 2195–2211.
- Eichler A., Brütsch S., Olivier S. et al. A 750 year ice core record of past biogenic emissions from Siberian boreal forests // Geophys. Res. Lett. 2009. V. 36. P. L18813.
- 47. Müller-Tautges C., Eichler A., Schwikowski M. et al. Historic records of organic compounds from a high Alpine glacier: influences of biomass burning, anthropogenic emissions, and dust transport // Atmos. Chem. Phys. 2016. V. 16 (2). P. 1029–1043.

- 48. Wang J., Yao T., Xu B. et al. Formate and acetate records in the Muztagata ice core, Northwest Tibetan Plateau // Chinese Sci. Bull. 2004. V. 49. P. 1620–1624.
- 49. Kawamura K., Izawa Y., Mochida M. and Shiraiwa T. Ice core records of biomass burning tracers (levoglucosan and dehydroabietic, vanillic and p-hydroxybenzoic acids) and total organic carbon for past 300 years in the Kamchatka Peninsula, Northeast Asia // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2012. V. 99. P. 317—329.
- Mikhalenko V., Sokratov S., Kutuzov S. et al. Investigation of a deep ice core from the Elbrus western plateau, the Caucasus, Russia // The Cryosphere. 2015. V. 9 (6). P. 2253–2270.
- 51. Ледники и климат Эльбруса / Под ред. В.Н. Михаленко. М.—СПб.: Нестор-История, 2020.
- 52. Lim S., Faïn X., Ginot P. et al. Black carbon variability since preindustrial times in Eastern part of Europe re-

- constructed from Mt Elbrus, Caucasus, ice cores // Atmos. Chem. Phys. 2017. V. 17. P. 3489–3505.
- Diehl T., Heil A., Chin M. et al. Anthropogenic, biomass burning, and volcanic emissions of black carbon, organic carbon, and SO₂ from 1980 to 2010 for hindcast model experiments // Atmos. Chem. Phys. Discuss. 2012. V. 12. P. 24895–24954.
- 54. *Knippertz P., Stuut J.B.W.* Mineral dust: A key player in the earth system, Miner. Dust A Key Play // Earth Syst. 2014. P. 1–509.
- 55. Kutuzov S., Shahgedanova M., Mikhalenko V. et al. High-resolution provenance of desert dust deposited on Mt. Elbrus, Caucasus in 2009–2012 using snow pit and firn core records // The Cryosphere. 2013. V. 7 (5). P. 1481–1498.
- Kutuzov S., Legrand M., Preunkert S. et al. The Elbrus (Caucasus, Russia) ice core record. Part 2: history of desert dust deposition // Atmosph. Chem. Phys. 2019. V. 19 (22). P. 14133–14148.