

## ГЛЯЦИОЛОГИЯ И КРИОЛОГИЯ

УДК 551.31:551.583.2

DOI: 10.30758/0555-2648-2019-65-3-300-314

### О РАЗРАБАТЫВАЕМОМ МЕТОДЕ АНАЛИЗА ЛЕДЯНЫХ КЕРНОВ С ВЫСОКИМ РАЗРЕШЕНИЕМ

*Д.О. ВЛАДИМИРОВА*

*ГНЦ РФ Арктический и антарктический научно-исследовательский институт,  
Санкт-Петербург, Россия*

*\*vladimirova@aari.ru*

### ON THE HIGH-RESOLUTION ICE CORE ANALYSIS METHOD UNDER DEVELOPMENT

*D.O. VLADIMIROVA*

*State Scientific Center of the Russian Federation Arctic and Antarctic Research Institute,  
St. Petersburg, Russia*

*\*vladimirova@aari.ru*

*Received July, 5, 2019*

*Accepted September, 20, 2019*

*Keywords: CFA, gas analysis, dust, ice core, methane, old ice, paleoclimate.*

#### **Summary**

A continuous flow analysis (CFA) is a relatively new ice core analysis method deployed worldwide nowadays. This method allows measuring geochemical and gas concentrations in the ice core samples with ultra-high resolution in depth (age) domain. Different modifications of the CFA experimental setups were built in many research centers dealing with the ice cores and paleoclimate studies. Here we provide a brief history of the method, a description of a typical CFA setup. We analyze the advantages and disadvantages of a setup and propose some ways to solve current technical issues. We show the main principle of the first Russian CFA setup, which is to be built at the Climate and Environmental Research Laboratory, AARI, in order to measure a concentration of atmospheric dust particles and methane in the old atmospheric Vostok ice core.

*Поступила 5 июля 2019 г.*

*Принята к печати 20 сентября 2019 г.*

*Ключевые слова: атмосферная пыль, газовый анализ, древний лед, ледяной керн, метод CFA, метан, палеоклимат.*

В статье приведена краткая история метода анализа непрерывного потока (Continuous Flow Analysis — CFA), дано описание типичной многофункциональной установки CFA, про-

---

**Citation:** *Vladimirova D.O. On the high-resolution ice core analysis method under development. Problemy Arktiki i Antarktiki. Arctic and Antarctic Research. 2019, 65, 3: 300–314. [In Russian]. doi: 10.30758/0555-2648-2019-65-3-300-314.*

---

анализированы ее преимущества и недостатки, а также намечены пути решения существующих технических проблем. Описаны основные параметры первой в России экспериментальной установки CFA, которую планируется создать в Лаборатории изменений климата и окружающей среды (ЛИКОС) ААНИИ для измерения концентрации частиц атмосферной пыли и метана в керне древнего льда со станции Восток.

### ВВЕДЕНИЕ

Ледяные керны являются уникальным архивом данных о палеоклимате, включающем информацию о газовом составе древней атмосферы, содержании в ней пыли, изотопном составе осадков, химическом составе атмосферного аэрозоля в прошлом и т.д. Воздух, захваченный в пузырьках при льдообразовании, несет информацию о газовом составе атмосферы, в том числе и о концентрации парниковых газов. С начала газовых исследований ледяных кернов в 1980-х гг. [1], измерения проводились только на дискретных образцах, т.е. в отдельно нарезаемых призмах. Это подразумевает низкое временное разрешение: среднее газосодержание льда составляет 10 % по объему, для извлечения необходимого объема газового образца требуется призма весом 40–200 г и длиной 2–10 см. В отдельных пунктах бурения и глубинных горизонтах такой отрезок по глубине может охватывать до 1 тыс. лет в переводе на временную шкалу. Для проведения дискретных газовых анализов необходим керн высокого качества — все участки с трещинами и повреждениями вследствие бурения и извлечения керна исключаются. Это приводит к нерегулярному шагу отбора образцов, с разной дискретностью по глубине, и пропускам в палеоклиматической записи. При изготовлении призм происходит потеря определенного количества газа из воздушных включений, срезаемых поверхностью образца, что увеличивает общий объем ледяного керна, используемого для анализа. Эффективность экстракции газа составляет в среднем 80 % и снижается при измерении образцов, взятых с глубин более 600–700 м, на которых газовые пузырьки начинают трансформироваться в кристаллические включения газовых гидратов.

Газ может извлекаться из льда двумя основными способами — плавлением и повторным замораживанием либо крошением образца ледяного керна. Оказалось, что если применить непрерывное плавление образца вдоль всей длины ледяного керна, то можно избежать большинства проблем, связанных с потерей объема газового образца и временного разрешения. Так родилась идея метода непрерывного потока (Continuous Flow Analysis — CFA) для газовых измерений в образцах ледяных кернов.

Только благодаря непрерывным измерениям концентрации метана методом CFA с ультравысоким разрешением удалось открыть существование естественной вековой изменчивости  $\text{CH}_4$  в течение интерстадиалов (кратковременных теплых периодов) и стадиалов (кратковременных холодных периодов) последнего оледенения [2]. В этом исследовании были измерены образцы ледяного керна WAIS Divide (Западная Антарктида) возрастом 9,8–67,2 тыс. лет. Авторами были выявлены периоды циклической изменчивости концентрации метана длительностью 80–500 лет, характеризующиеся средним изменением концентрации метана в среднем на 3 %. Предполагается, что вековая изменчивость  $\text{CH}_4$  связанная с вариациями тропического климата, влияет на выбросы метана преимущественно из болот тропических широт.

Другим важным результатом, полученным благодаря использованию метода CFA, стало экспериментальное доказательство наличия послойного захвата воздуха в фирне полярных ледников. Их невозможно было получить ранее только по

результатам дискретных газовых исследований. В ходе измерений образцов ледяного керна возрастом 60 тыс. лет со станции Восток (Центральная Антарктида) методом CFA были получены данные, позволившие детально изучить явление послойного захвата воздуха образующимся льдом и отражение этого процесса в измеренном ряду концентрации метана [3]. С помощью разработанной авторами модели стало возможным распознавать в экспериментальном ряду быстрые вариации концентрации  $\text{CH}_4$  с магнитудой порядка 10 %, которые связаны с явлением послойного захвата, и отличать их от аналогичных по форме пиков  $\text{CH}_4$ , отражающих быстрые изменения метана в атмосфере.

Временной ряд концентрации метана, полученный с высоким разрешением, показал меньшую степень сглаживания, чем предполагалось ранее на основе расчетов по моделям диффузионного сглаживания атмосферного сигнала. Был сделан вывод о том, что ледяные керны из районов Восточной Антарктиды с низкой скоростью снегонакопления могут обеспечивать лучшее временное разрешение прошлых изменений состава атмосферы, чем ожидалось. Исследование [3] ознаменовало прорыв в понимании процессов захвата и удерживания воздуха ледниковым льдом, а также формирования палеоатмосферного сигнала в ледяных кернах, который стал возможным только благодаря измерению концентрации  $\text{CH}_4$  методом CFA с ультра-высоким разрешением.

#### ИЗ ИСТОРИИ МЕТОДА

Метод непрерывного потока был первоначально предложен для отбора образцов ледяных кернов на определение их химического состава с разрешением 0,7–3,5 см [4]. Образец подвергался очистке путем автоматического удаления талой воды, образовавшейся из внешней части керна, а непрерывное плавление позволяло существенно снизить трудозатраты при подготовке образца.

Впервые пузырьки воздуха из талого потока образца, ранее удаляемые в отход, были использованы для определения в них газов в работе [5]. Авторы совместили установку по непрерывному плавлению образца с линией экстракции газа из потока талой воды и газовым хроматографом, получив таким образом первую установку CFA для непрерывного газового анализа образцов ледяных кернов. Эффективное разрешение по глубине с учетом скорости плавления и дискретности измерений на хроматографе составило порядка 15 см. Так были впервые решены проблемы нерегулярности шага и малого временного разрешения при проведении дискретных анализов газового состава керна, а также проблема потери части газовой пробы при изготовлении дискретных образцов.

В дальнейшем установка CFA для газовых анализов образцов ледяных кернов была усовершенствована [6] путем замены аналитической составляющей. Теперь к линиям непрерывного плавления образца и экстракции газа был присоединен лазерный анализатор, использующий технологию WS-CRDS (wavelength-scanned cavity ring-down spectroscopy — резонансная спектроскопия со сканированной длиной волны), с заявленной аналитической точностью инструмента 2–5 ppbv для измерений концентрации метана, что существенно выше точности газового хроматографа.

Следующим шагом в совершенствовании метода CFA для газовых анализов стало использование двух типов лазерных анализаторов, установленных последовательно, с целью проверки применимости двух разных технологий измерений в условиях малого объема (несколько первых кубических см) и малой скорости потока

газового образца ( $0,8 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ ) [7]. Первый анализатор использовал технологию OF-CEAS (optical-feedback cavity-enhanced absorption spectroscopy — абсорбционная спектроскопия с оптической обратной связью), а второй — технологию WS-CRDS. Кроме того, авторы [7] вывезли аналитическую газовую установку CFA в поле в лагерь проекта бурения ледяного керна NEEM (North Greenland Eemian ice core project — см. <https://neem.dk/>), где протестировали возможность проведения газовых анализов ледяных кернов и датирования полученного профиля  $\text{CH}_4$  непосредственно в экспедиционных условиях. В рамках этого проекта был впервые получен ряд концентрации метана в атмосфере Северного полушария в эпоху последнего оледенения с ультравысоким разрешением. Впоследствии лазерный анализатор WS-CRDS был модифицирован путем уменьшения объема рабочей камеры, что позволило существенно уменьшить диффузионное сглаживание газового сигнала при измерениях [8].

В настоящее время в мире существуют всего девять установок CFA в лабораториях, занимающихся изучением палеоклимата по данным анализа ледяных кернов. Они базируются в следующих научно-исследовательских учреждениях: 1) Британская Антарктическая служба (British Antarctic Survey — BAS, Кембридж, Великобритания); 2) Институт геонаук об окружающей среде (Institut des Géosciences de l'Environnement — IGE, Гренобль, Франция); 3) Университет Берна (Universität Bern, Берн, Швейцария); 4) Центр льда и климата (Centre for Ice and Climate — CIC, Университет Копенгагена, Копенгаген, Дания); 5) Университет штата Орегон (Oregon State University — OSU, Корваллис, штат Орегон, США); 6) Институт изучения пустынь (Desert research institute — DRI, Рино, штат Невада, США); 7) Центр исследования Антарктики (Antarctic research center, Университет Королевы Виктории, Веллингтон, Новая Зеландия); 8) Национальный институт полярных исследований (National Institute of Polar Research — NIPR, Токио, Япония); также завершается создание установки CFA в Институте Альфреда Вегенера (Alfred Wegener Institute – AWI, Бремерхафен, Германия). Все установки являются самодельными и уникальными, каждая из модификаций существует в единственном экземпляре; в собранном виде в промышленных масштабах они не выпускаются. Плавильные установки изготавливаются по специальному заказу в мастерских исследовательских институтов, газовые баллоны для очистки и обслуживания линий заказываются в специализированных фирмах и требуют транспортировки по классу «опасные грузы».

#### ОПИСАНИЕ ТИПИЧНОЙ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ CFA

В этом разделе мы приводим подробное описание экспериментальной установки, созданной в Центре льда и климата (CIC) Университета Копенгагена, которую можно рассматривать в качестве удачной модели для дальнейшего совершенствования метода анализа непрерывного потока.

Одним из основных элементов экспериментальной установки CFA, показанной на рис. 1, является вертикальная рамка — держатель (4) исследуемого сегмента керна. Последний представляет собой центральную, незагрязненную буровой жидкостью часть керна с поперечным сечением  $3,5 \times 3,5$  см и длиной 0,55 или 1 м, в зависимости от принятого стандарта разрезки керна после его извлечения из скважины. Рамка помещена в морозильный шкаф (3), в котором поддерживается температура  $-20$  °C. Сразу под рамкой находится медная плавильная пластина (5), нагреваемая до  $+20$  –  $+25$  °C, с радиально расходящимися отверстиями и/или желобами по окружности (в зависимости от модификации линии CFA). Скорость потока очищенного талого образца равна 15–20

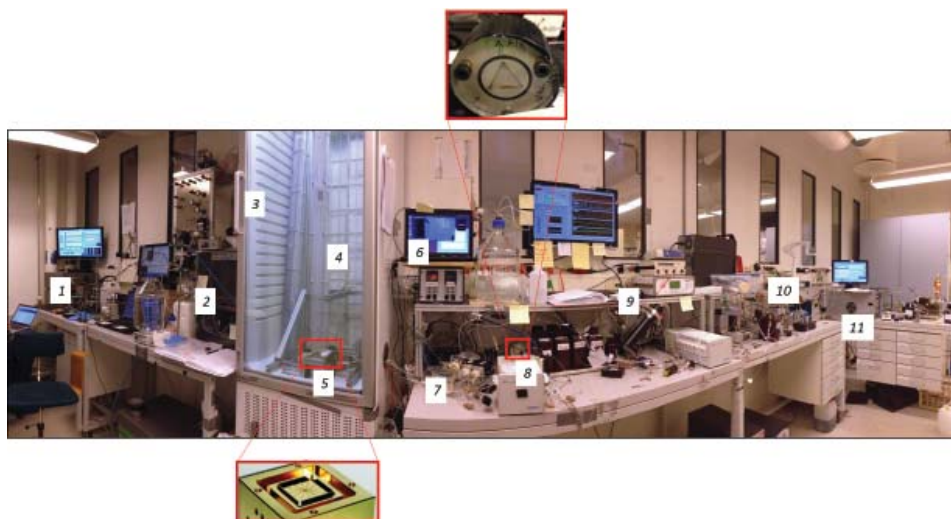


Рис. 1. Внешний вид экспериментальной установки CFA в Центре льда и климата (рисунок адаптирован из постерного доклада P. Vallelonga et al., T09 ID133, 10.03.2016, IPICS OSC, Хобарт, Австралия):

1 — лазерный анализатор изотопного состава воды, 2 — газовая линия для измерения концентрации метана, 3 — морозильный шкаф, 4 — рамка-держатель для ледяного керна, 5 — плавильная установка для образца ледяного керна, 6 — регистрация глубины керна по скорости плавления, 7 — система подачи стандартов для химических анализов, 8 — дебабблер, отделяющий пузырьки воздуха из потока талого образца, 9 — счетчик пылевых частиц, 10 — аналитические системы для химических анализов, 11 — счетчик частиц сажи

Fig. 1. A panoramic view on the CFA setup at the Centre for Ice and Climate (a figure is adopted from a poster by P. Vallelonga et al., T09 ID133, 10.03.2016, IPICS OSC, Hobart, Australia):

1 — laser analyzer of the isotopic composition, 2 — gas line for extraction and measurement of the  $\text{CH}_4$  concentration, 3 — freezer, 4 — ice core frame, 5 — melthead, 6 — log the melting depth, 7 — chemical standards, 8 — debubbler, 9 — dust particles counter, 10 — chemical compounds, 11 — black carbon particles counter

мл·мин<sup>-1</sup>. Поток талой воды отводится по подогреваемым линиям из морозильной камеры в теплую лабораторию при помощи перистальтического насоса, проходя на первой стадии процедуру удаления воздуха в специальном приспособлении, которое называется дебабблер (8). Дебабблер имеет внутренний объем 0,8 мл<sup>3</sup>. В нем поток воды пропускается через узкое отверстие, пузырьки воздуха всплывают и поступают далее в газовую линию. Дегазированная талая вода прокачивается через отверстие, расположенное ниже уровня пузырьков по направлению к аналитическим линиям. Существуют пипеточная и треугольно-призматическая модификации дебабблера.

Поток жидкого образца из нижнего отверстия дебабблера поступает в химические аналитические линии и в счетчик частиц пыли и сажи. Концентрация каждого химического элемента, иона или соединения (железо, кальций, сульфат-ион, аммоний, калий, пероксид водорода, натрий) измеряется спектрометром. Этот вид анализа позволяет проследить изменение во времени концентрации морских аэрозолей, которые являются индикатором площади распространения морского льда, обнаружить вулканические пики, позволяющие датировать керн, получить информацию о загрязнении атмосферы в результате сельскохозяйственных и промышленных антропогенных выбросов, биоактивности в регионе.

Концентрация атмосферной пыли и сажи измеряется с помощью лазерных счетчиков частиц. Концентрация пыли во льду является индикатором крупных событий атмосферного переноса пыли из пустынь, осушенных в результате понижения уровня моря участков материкового шельфа, и из приледниковых зандровых равнин. По фоновой концентрации пыли различают слои льда, отложенные в периоды оледенений и межледниковий. Сажа характеризует поступление продуктов горения природных пожаров и индустриальное атмосферное загрязнение.

Еще один поток талого образца перенаправляется в линию по измерению изотопного состава воды при помощи лазерного анализатора. Изотопный состав используется для восстановления местных температурных условий, а также условий в источнике влаги.

Особое внимание уделим линии экстракции газа и измерению концентрации метана, т.к., во-первых, этот палеоклиматический параметр характеризуется наиболее реактивным откликом на быстрые изменения климата, а во-вторых, измерение концентрации метана методом CFA позволяет выявить кратковременные естественные вариации концентрации парниковых газов, и в частности метана, в атмосфере. Автором был предложен ряд модификаций линии измерения метана, входящей в состав установки CFA в Центре льда и климата. Модификации позволили: 1) увеличить эффективность экстракции газового образца; 2) уменьшить погрешность калибровки, связанную с примесным содержанием атмосферного воздуха в деионизованной воде; 3) существенно ускорить процесс перехода установки из режима ожидания в режим измерений; 4) сократить количество данных измерений ледяного керна, которые приходилось отбраковывать в начале каждой серии измерений по техническим причинам. На сегодняшний день линия экстракции газового образца и измерения  $\text{CH}_4$  включает описанные ниже ступени и элементы.

Газовые пузырьки в остаточном потоке талой воды поступают по подогреваемой трубке в теплый бокс лаборатории для измерения концентрации метана. Здесь в гидрофобном мембранном модуле происходит окончательное разделение потока газа и воды. Извлекаемый газовый образец (приблизительно  $1,6 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$ ), первоначально имеющий влажность 100 %, осушается во время прохождения по консоли «нафион». Последняя представляет собой трубку, изготовленную из сульфированного тетрафторэтилена (Nafion©) длиной около 1 м, которая помещена в трубку из нержавеющей стали. Пространство между нафионом и внутренней поверхностью стальной трубки продувается азотом или сухим техническим воздухом со скоростью  $20 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$  в направлении, противоположном току образца. Итоговая абсолютная влажность газового образца, фиксируемая лазерным анализатором, равна приблизительно 0,02–0,04 % по объему. Из нафиона образец перенаправляется в камеру лазерного анализатора Picarro, предназначенного для измерения концентрации парниковых газов, где реализуется технология измерения концентрации газа внутри камеры по времени затухания сигнала лазерного луча, многократно отраженного между зеркалами. Распознавание газа происходит по спектру абсорбции (см. подробнее <https://www.picarro.com/company/technology/crds>, Picarro Inc., США). Встроенный в лазерный анализатор диафрагменный насос поддерживает постоянную скорость потока газа и создает перепад давления в линии экстракции газа. Отмечается, что прибор распознает только изотопы углерода-12 и водорода-1 в составе молекул метана, изменения в изотопном составе по углероду-13 и по дейтерию не могут быть

прослежены при измерении абсолютной концентрации метана. Однако, учитывая естественную пренебрежимо малую абсолютную концентрацию упомянутых изотопов в природном метане, итоговая вынужденная ошибка измерений находится за пределом обнаружения.

До и после серии дневных измерений проводится калибровка установки. Суточный наклон калибровочной кривой используется для получения абсолютных значений концентрации  $\text{CH}_4$ . В калибровке используется деионизированная вода, очищенная («продуваемая») азотом или гелием за несколько часов до начала калибровки. Сегментированный поток газов-стандартов с известной концентрацией метана циркулирует по линии. При этом фиксируются отклонения от истинных значений за счет растворимости газа в воде и степень сглаживания сигнала при переходе от одного стандарта к другому.

#### **ПРЕИМУЩЕСТВА, СЛАБЫЕ МЕСТА И ПУТИ ДАЛЬНЕЙШЕГО СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ СУЩЕСТВУЮЩЕЙ УСТАНОВКИ CFA**

Метод CFA обладает существенными преимуществами:

- 1 — высокое временное разрешение палеоклиматического сигнала;
- 2 — малый объем образца для анализа, что вместе со следующим пунктом существенно снижает общую стоимость анализов и приводит к экономии дорогостоящего ледяного керна;
- 3 — возможность повторного использования образца для других анализов, например:
  - а) сбор талой воды для последующего измерения методом IC-PMS (масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой);
  - б) сбор газа из отфильтрованного потока для исследования содержания парниковых газов в древней атмосфере (углекислый газ, оксид азота I);
  - в) повторное использование газовой пробы после ее прохождения через лазерный анализатор; газ собирается в герметичные контейнеры для исследования содержания криптона-81 с целью абсолютного датирования льда в диапазоне возрастов 0,04–1,2 млн лет (Ritterbuch, pers. communication, 2018);
- 4 — относительно большая производительность измерений: в зависимости от режима работы (измерения в несколько смен, только в дневное время или круглые сутки) и скорости плавления (от 2 до 5 см·мин<sup>-1</sup>) можно измерять от 5 до 25 метров образцов ледяного керна за сутки; это сокращает время, необходимое для получения рядов различных палеоклиматических параметров, с нескольких лет до нескольких месяцев интенсивной измерительной кампании.

К нерешенным в настоящий момент проблемам метода непрерывного потока относятся:

- 1 — подбор оптимальных параметров — условий плавления и транспортировки для измерения различных элементов и совмещения различных методов анализа (газа, изотопов воды, пыли, химических элементов) в одной установке;
- 2 — не универсальность метода — газы или химические ионы с высокой растворимостью не могут быть измерены этим методом в медленном потоке талого образца;
- 3 — сглаживание газового сигнала и потеря части газового объема из-за растворения в потоке талого образца за время его нахождения в линии CFA (2–10 мин), снижающее эффективное разрешение метода;

4 — непостоянные во времени внутреннее давление, соотношение газа и воды и скорость потока образца.

Проблема (1) может быть частично решена выбором оптимального набора измеряемых параметров в зависимости от научной цели по изучению отдельно взятого керна. Кроме того, возможно разделение образцов CFA. Так, при обработке керна по проекту EGRIP (<https://eastgrip.org/>) было принято решение вырезать отдельный образец меньшего сечения с периферийной части керна для измерения изотопного состава воды на специальной версии плавильной установки уменьшенного диаметра. Для проведения химических анализов и измерения концентрации микрочастиц периферийная часть керна слишком загрязнена. Химические анализы довольно проблематично сочетать с газовым анализом, т.к. случайное проникновение пузырька воздуха в химические аналитические линии сбивает калибровки отдельных компонентов и измерения приходится останавливать.

Элементы с высокой растворимостью могут быть измерены только дискретными методами с вовлечением крошения или лазерной абляции льда. Тем не менее с появлением новых более чувствительных аналитических приборов объем образца существенно снижается, что повышает временное разрешение.

Третья проблема решается с помощью математического моделирования. Предварительно проводится калибровка с использованием различных стандартов, определяются время и степень сглаживания сигнала. На основании этих данных выявляются параметры окна фильтрации, являющейся функцией скорости потока образца и объема аналитической линии. К измеренному ряду применяется деконволюция для восстановления первоначального не сглаженного аналитического сигнала.

Последняя проблема разрешима путем последовательной установки на газовую линию CFA датчиков давления потока талого образца ледяного керна, датчика давления газового образца, извлекаемого из потока, датчика скорости тока отфильтрованной талой воды, датчика скорости тока осушенного газового образца в камеру лазерного анализатора. При помощи всего четырех датчиков можно точно отслеживать изменения условий тока образца через линию экстракции газа. С учетом проведенных заранее калибровок по модели мультирегрессии можно откорректировать потерю газа при растворении и диффузии образца. Примером успешного решения этой проблемы являются тесты, проведенные автором на установке CFA в Национальном институте полярных исследований (NIPR, Токио, Япония).

#### **ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДА CFA ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДРЕВНЕГО ЛЬДА**

Изучение ледяного керна из глубокой скважины 5Г на станции Восток показало, что в интервале глубин 3317–3538 м он сложен древним атмосферным льдом, возраст которого достигает 1,3 млн лет [9]. Всесторонние исследования оставшихся образцов этого керна в настоящее время проводятся в Лаборатории изменений климата и окружающей среды (ЛИКОС) ААНИИ в рамках проекта Российского научного фонда «Исследование причин перестройки климатической системы Земли в середине плейстоцена по данным кернов древнего льда Антарктиды». В задачи проекта входит реконструкция газового состава атмосферы, температуры воздуха и других характеристик окружающей среды в эпоху перехода от 40-тысячелетнего ритма смены ледниковых и межледниковых периодов к 100-тысячелетнему, с более амплитудными климатическими колебаниями. В прошедшем 64-м полевом сезоне



Российской антарктической экспедиции (2018/19 г.) было осуществлено забуривание нового бокового ствола скважины 5Г-1 с целью получения параллельного керна древнего льда с нарушенной стратиграфией. Отклонение от основного ствола скважины 5Г-1 было сделано на глубине 3270 м. К концу сезонных работ глубина нового бокового ствола скважины 5Г-5 достигла отметки 3320 м. Бурение скважины 5Г-5 планируется завершить в течение двух следующих полевых сезонов на глубине 3620 м. Полученный из новой скважины керн позволит провести непрерывные исследования древнего льда с высоким разрешением методом анализа непрерывного потока. В связи с этим ЛИКОС ААНИИ приступает к созданию первой в России установки СФА для анализа нового ледяного керна со станции Восток, а также керна, который в будущем планируется получить в районе Купола В, где, как ожидается, залегает еще более древний лед с ненарушенной стратиграфией ледяных слоев.

Предварительные исследования толщи древнего льда в районе станции Восток (см. обзор в [10]) указывают на нарушение первоначального залегания ледяных слоев в результате образования складок различных масштабов и перемешивания льда в придонной части ледника. Вместе с тем слои льда, образовавшиеся в различных климатических условиях, резко отличаются по своему строению. Лед ледниковых эпох, содержащий большое количество атмосферной пыли, характеризуется мелкозернистой структурой и преобладающей вертикальной (одномаксимумной) ориентировкой главных кристаллографических осей, в то время как для льда межледниковых эпох с пониженным содержанием пылевых частиц типичны крупнозернистая структура и поясная ориентировка осей кристаллов. Структурные особенности льда связаны с концентрацией примесей, поскольку последние тормозят миграцию границ зерен и, следовательно, их рост в ледяной породе. Таким образом, и микроструктура льда, и концентрация в нем микрочастиц атмосферной пыли служат теми относительно стабильными климатически зависимыми свойствами ледяной породы, которые, несмотря на нарушение последовательности залегания слоев, хранят информацию об условиях образования льда.

Иначе обстоит дело с изотопным составом льда и с газовым составом заключенного во льду воздуха. Климатические сигналы, заложенные в этих характеристиках, подвержены диффузионному сглаживанию, эффект которого значительно усиливается при утончении ледяных слоев в базальной части ледника и, особенно, при их перемешивании [11]. Последнее приводит к образованию слоистой толщи, в которой чередуются маломощные (1–102 см) слои льда, образовавшиеся в разные климатические эпохи и поэтому имеющие резко различные первоначальные свойства. Диффузионное сглаживание сигнала в таких слоях идет особенно интенсивно, в результате чего наблюдаемые вариации изотопного состава льда не коррелируют с изменениями по глубине стабильных свойств ледяной породы, отражающих условия льдообразования, — микроструктуры льда и концентрации пыли.

Очевидно, что для изучения изменений свойств ледяной породы, происходящих в результате перемешивания и диффузионного сглаживания, и для разработки методики восстановления палеоклиматических рядов по керну древнего льда с нарушенной стратиграфией необходимо с высоким разрешением измерять как стабильные характеристики ледяной породы, так и те, которые подвержены диффузионному сглаживанию.

Анализ имеющихся данных приводит к выводу о возможности сокращения набора параметров, которые необходимо измерять методом непрерывного потока.

Это позволит оптимизировать конфигурацию будущей установки CFA и частично устранить проблему, связанную с разными скоростями потока при одновременном измерении большого числа различных характеристик керна на многофункциональных установках.

Поскольку структура льда в керне, полученном из нового бокового ствола скважины на станции Восток, может быть искажена в результате деформации льда в пристеночной области основной скважины, более информативным стабильным свойством льда в нашем случае будет концентрация микрочастиц атмосферной пыли. Из подверженных диффузионному сглаживанию характеристик керна для измерений методом непрерывного потока целесообразно выбрать метан, так как он быстрее других парниковых газов реагирует на климатические изменения (время его присутствия в атмосфере с момента выброса и до момента окисления  $9,1 \pm 0,9$  лет [12]). Кроме того, методика измерений концентрации метана в непрерывном потоке наиболее хорошо разработана по сравнению с другими парниковыми газами в ледяных кернах. Измерение содержания стабильных изотопов воды методом CFA не всегда дает надежные результаты из-за возможного фракционирования изотопного состава талой воды за время прохождения ее через систему. Поэтому изотопные исследования льда с высоким разрешением планируется проводить в ЛИКОС на лазерных анализаторах изотопного состава по отработанной в лаборатории методике на 1–1,5-сантиметровых пробах керна, которые будут отбираться в полевых условиях из вновь полученного керна.

#### **ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА БУДУЩЕЙ УСТАНОВКИ CFA В ЛИКОС ААНИИ**

При проектировании установки CFA, которая будет создаваться в ЛИКОС ААНИИ для непрерывных исследований керна древнего льда, будем исходить из того, что необходимыми и достаточными для таких исследований являются две аналитические линии: первая будет обеспечивать экстракцию газа и последующее измерение концентрации метана, вторая — измерение концентрации и размера пылевых частиц. Такая упрощенная установка CFA должна включать в себя следующие основные элементы (см. рис. 2).

*Установка для плавления ледяного керна, помещенная в морозильную камеру лаборатории для поддержания стабильной отрицательной температуры льда (около  $-20$  °C) в процессе плавления.* Плавильная установка представляет собой плексигласовую рамку-держатель и медную нагреваемую часть с радиально расходящимися отверстиями. Для вертикального расположения образцов ледяных кернов на плавильной установке необходим плексигласовый футляр длиной 1 м, шириной и глубиной 3,5–4 см, а также металлические профили, крепящие футляр к стене морозильной камеры. Для непрерывного плавления во время серии измерений необходимо иметь как минимум 10 сменных футляров. Плавильная установка и плексигласовые держатель и футляр изготавливаются в мастерских по индивидуальному заказу. Скорость плавления отслеживается при помощи лазерного датчика расстояния.

*Транспортные линии и перистальтические насосы.* Транспортные линии представляют собой силиконовые трубки и газонепроницаемые трубки из материала ETFE (модифицированный этилен-тетрафторэтиленовый фторопласт) различного внутреннего диаметра (от 1/16 до 1/4 дюйма). Транспортные линии необходимы для доставки талого образца от плавильной установки до измерительных линий. Силиконовые трубки используются как комплектующие к перистальтическим насосам и требуют частой замены (каждые 20–30 метров керна). Для транспортировки газо-

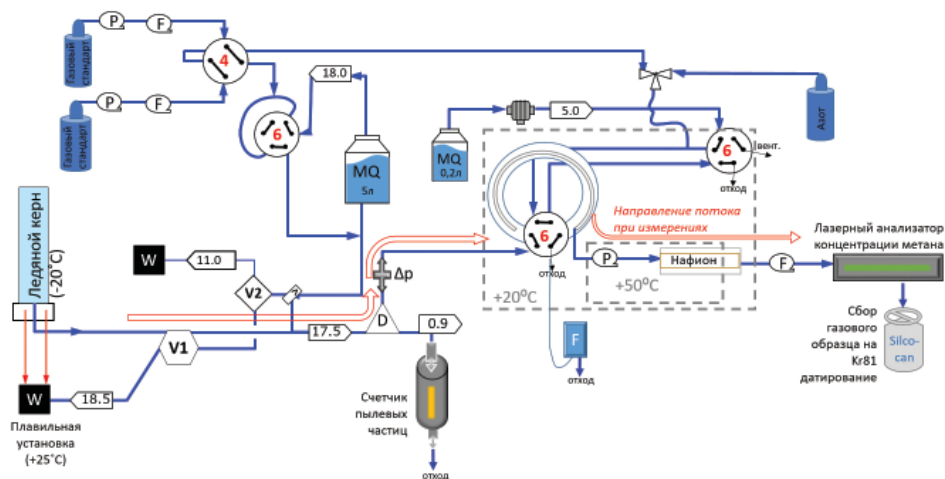


Рис. 2. Принципиальная схема экспериментальной установки для непрерывного анализа концентрации  $\text{CH}_4$  и минеральных пылевых частиц в ледяных ядрах. В состав установки входит усовершенствованная автором версия линии измерения  $\text{CH}_4$  [6, 8]

Fig. 2. A sketch of the continuous flow analysis experimental setup enabled to measure  $\text{CH}_4$  and dust concentration. The original version of the  $\text{CH}_4$  setup by [6, 8] is modified by the author

вых стандартов и вспомогательных газов из баллонов высокого давления (200 бар) необходимы трубки из нержавеющей стали внутренним диаметром 1/16–1/8 дюйма, а также регуляторы давления и автоматические регуляторы расхода газа. Соединения осуществляются при помощи фиттингов и переходников различного диаметра и конфигурации. Переключения между транспортными линиями осуществляется при помощи ручных клапанов. Газовый образец, извлеченный из потока талой воды, переносится в измерительный прибор по стеклянным капиллярам, также иногда требующим замены по причине хрупкости.

*Газовая линия, обеспечивающая трехступенчатую экстракцию газа.* На первой ступени происходит концентрация пузырьков воздуха в потоке талого образца, на второй — выделение газового образца из потока, на третьей — осушение газового образца. Концентрирование пузырьков воздуха в потоке талого образца осуществляется при помощи деаэблера (призматического или пипеточного, изготовленного из стекла или химически инертного пластика). Деаэблер проектируется самостоятельно и изготавливается в мастерских. Вторая ступень экстракции — выделение газового образца из потока — осуществляется при помощи гидрофобной мембранной трубки, используемой в медицинских технологиях для отделения крови и случайно попавшего воздуха. Мембранная трубка поставляется в стандартной комплектации длиной 80 см с переходниками и требует замены каждые две-четыре недели измерений. Осушение газового образца от водяного пара (третья ступень экстракции) осуществляется при помощи трубки из специального материала нафлон. Материал взаимодействует с молекулами воды, абсорбируя их из области большего парциального давления в меньшее. Трубка из нафлона с внутренним диаметром 0,3 мм помещается внутрь трубки из нержавеющей стали диаметром 3,2 мм. Пространство между внутренней стенкой стальной трубки и внешней стенкой нафлона обдувается сухим воздухом или азотом в направлении, противоположном направлению тока образца. Для контроля состояния талого потока

и выделенного газового образца необходимо установить датчик давления жидкости и датчик расхода газа. Мембрана и нафион помещаются в терморегулируемые консоли для создания постоянных контролируемых температурных условий экстракции газа. Для мониторинга давления газового образца, а также получения данных для внесения поправки на потери газового образца из-за растворимости в талом потоке между второй и третьей ступенью экстракции необходимо установить автоматический датчик давления газового образца. Подача и остановка потока талого образца и перенаправление потока осуществляется при помощи электрических переключателей и клапанов. Также необходимы газовые стандарты с известной концентрацией метана, по меньшей мере, два стандарта для ежедневной калибровки газовых измерений и определения наклона калибровочной кривой.

При переводе газовой установки в режим ожидания или при нештатных ситуациях во время плавления ледяного керна используется внутренний контур тока талой воды. На него необходимо установить мембранный дегазационный модуль для очистки воды MilliQ от растворенного газа и случайно попавших пузырьков атмосферного воздуха. Для более эффективной работы микромодуль необходимо менять каждые две-четыре недели.

*Лазерный анализатор концентрации метана* модели Picarro G-2301 или его последующие модификации является самой дорогостоящей частью экспериментальной установки (порядка 8 млн руб. на сегодняшний день). Измерения метана проводятся с точностью ( $1\sigma$ )  $< 0,5$  ppb (частей на миллиард) для одной точки данных и 0,22 ppb для 5-минутного среднего значения. Дрифт прибора в течение дня составляет менее 1 ppb, а в течение месяца — не больше 3 ppb. Гарантированная производителем точность измерений достигается, если концентрация метана в образце находится в диапазоне 1000–3000 ppb, при этом максимальный рабочий диапазон прибора для метана составляет от 0 до 20000 ppb. Вместе с тем средняя концентрация метана в пузырьках воздуха, захваченных в ледяных кернах, находится в пределах от 400 до 800 ppb.

Рекомендованные производителем условия эксплуатации позволяют достичь указанной точности измерений при давлении газового образца от 300 до 1000 мм рт. ст. (40–133 кПа). Опыт газовых измерений на установке CFA показывает, что рабочее давление газового образца варьирует от 200 до 450 мм рт. ст. в зависимости от газосодержания различных слоев льда. Если уменьшить объем внутренней камеры прибора на несколько кубических сантиметров, то можно достичь той же точности измерений при меньшем давлении газового образца, работая на нижнем пределе чувствительности прибора к концентрации метана в образце. Уменьшение объема камеры достигается путем установки призмы внутри камеры, как это было показано в [8]. Поскольку в камере прибора находятся сверхчистые зеркала, обеспечивающие циркуляцию луча лазера, вскрытие камеры возможно только в чистой комнате на заводе-производителе Picarro в США. Выполнить такую модификацию серийного прибора возможно в рамках сотрудничества ЛИКОС и компании Picarro в научно-технической сфере либо в рамках договора по оказанию услуг по модификации прибора. *Лазерный счетчик частиц пыли для жидкостей с вертикально установленной трубкой.* Через счетчик проходит поток талого образца, очищенный от газовых включений. Счетчик частиц позволяет определять концентрацию полевых частиц в диапазоне 0–120 тыс. частиц/мл, разбитых по размерным группам. Лазерный счетчик определяет размер микрочастиц в диапазоне  $0,9\text{--}139\cdot 10^{-6}$  м по их тени во время прохождения через экран прибора.

*Программное обеспечение LabView Full version, 2019 edition.* Регулировка измерительного процесса, управление автоматическими клапанами и другими составляющими установки, мониторинг состояния экспериментальной установки в реальном времени, а также запись всех данных измерений по мере их поступления осуществляются с помощью указанного программного обеспечения. Это инструмент визуального программирования, позволяющий разработать пользовательский интерфейс для всех перечисленных выше операций. Все датчики и клапаны подключаются к компьютеру через специальный многофункциональный модуль ввода-вывода данных, позволяющий также выполнять аналогово-цифровые преобразования.

Опционально к выходу из газового анализатора можно присоединить герметичный контейнер Silcosan для сбора газового образца на изотопный анализ криптона-81 с целью датирования древнего льда. Криптон инертен, что дает возможность его использования для измерений прошедшего через анализатор газового образца. В процессе экстракции и измерения концентрации метана газовый образец ни с чем не реагирует и остается незагрязненным. Изотопный анализ по криптону-81 является относительно новым методом датирования природных льдов в возрастном диапазоне 0,04–1,2 млн лет. Первый опыт использования этого метода для датирования образцов древнего льда со станции Восток дал хорошие результаты [13]. Было показано, что надежные датировки могут быть сделаны по образцам льда массой всего 7 кг, что соответствует 7–9 метрам призматического ледяного образца с поперечным сечением 3,5×3,5 см, который используется в установке CFA. Таким образом, достаточная по объему (примерно 600 см<sup>3</sup> STP) газовая проба может быть получена в течение одного-двух дней проведения интенсивной кампании CFA.

Учитывая то, что все комплектующие описанной выше авторской установки CFA производятся исключительно зарубежными фирмами и приобрести их в нашей стране можно только через официальных представителей этих фирм в России, полная стоимость установки будет составлять порядка 10 млн рублей.

Отметим, что используемый в установке лазерный анализатор позволяет одновременно измерять в газовом образце концентрацию метана, углекислого газа и водяного пара. Измерение водяного пара является необходимой частью измерений концентрации метана, т.к. по его содержанию определяется степень осушения газового образца и оценивается потеря газа. Надежные данные по углекислому газу пока невозможно получать с помощью установки CFA, поскольку CO<sub>2</sub> легко растворяется в потоке талого образца. Тем не менее дальнейшие исследования, направленные на совершенствование метода непрерывного потока и применение его для измерений CO<sub>2</sub> с высоким разрешением по глубине (возрасту) ледяного керна, представляются весьма перспективными.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изложены основные этапы развития способа исследования ледяных кернов методом непрерывного потока (CFA). Выполнен анализ преимуществ и недостатков метода. Обоснован минимальный набор характеристик древнего антарктического льда со станции Восток, которые нужно измерять непрерывно и с высоким разрешением, чтобы получить необходимую и достаточную информацию для разработки и применения на практике методики восстановления палеоклиматических рядов по керну древнего льда с нарушенной стратиграфией. Такими характеристиками являются концентрация метана в заключенном во льду воздухе (подвержена

диффузионному сглаживанию) и содержание пылевых микрочастиц — относительно стабильная и в то же время климатически зависимая характеристика ледяной породы. Сокращение числа измеряемых параметров позволило оптимизировать конфигурацию будущей установки CFA и частично устранить проблему, связанную с разными скоростями потока при одновременном измерении большого числа различных характеристик керна на многофункциональных установках. Разработана принципиальная схема и детально описана комплектация новой установки CFA, ориентированной на исследование «восточного» керна, которая при достаточных производительности и точности измерений может иметь минимальную стоимость и быть экономичной в эксплуатации.

**Благодарности.** Статья написана при финансовой поддержке гранта РФФИ мол\_а 1835-00582. Разработка специальной установки CFA для исследования древнего антарктического льда со станции Восток финансируется по гранту РФФИ 18-17-00110.

**Acknowledgments.** This work is funded by the RFBR grant мол\_а 1835-00582. Development of the VOICE (Vostok old ice) CFA setup edition id funded by the RSF grant 18-17-00110.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barnola J.-M., Raynaud D., Neftel A., Oeschger H. Comparison of CO<sub>2</sub> measurements by two laboratories on air from bubbles in polar ice // *Nature*. 1983. V. 303. P. 410–413.
2. Rhodes R.H., Brook E.J., McConnell J.R., Blunier T., Sime L.C., Faïn X., Mulvaney R. Atmospheric methane variability: centennial-scale signals in the Last Glacial Period // *Global Biogeochem. Cycles*. 2017. V. 31. P. 1–16. doi:10.1002/2016GB005570.
3. Fourteau K., Faïn X., Martinerie P., Landais A., Ekaykin A., Lipenkov V.Ya., Chappellaz J. Analytical constraints on layered gas trapping and smoothing of atmospheric variability in ice under low-accumulation conditions // *Clim. Past*. 2017. V. 13. P. 1815–1830. doi.org/10.5194/cp-13-1815-2017.
4. Sigg A., Fuhrer K., Anklin M., Staffelbach T., Zurmühle D. A continuous analysis technique for trace species in ice cores // *Environmental science and technology*. 1994. V. 28. № 2. P. 204–209.
5. Schüpbach S., Federer U., Kaufmann P.R., Hutterli M. A., Buiron D., Blunier T., Fischer H., Stocker T.F. A new method for high-resolution methane measurements on polar ice cores using continuous flow analysis // *Environmental science and technology*. 2009. V. 43. P. 3571–3576.
6. Stowasser C., Buizert C., Gkinis V., Chappellaz J., Schüpbach S., Bigler M., Faïn X., Sperlich P., Baumgartner M., Schilt A., Blunier T. Continuous measurements of methane mixing ratios from ice cores // *Atmos. Meas. Tech*. 2012. V. 5 (5). P. 999–1013. doi: 10.5194/amt-5-999-2012.
7. Chappellaz J., Stowasser C., Blunier T., Baslev-Clausen D., Brook E.J., Dallmayr R., Faïn X., Lee J.E., Mitchell L.E., Pascual O., Romanin D., Rosen J., Schüpbach S. High-resolution glacial and deglacial record of atmospheric methane by continuous-flow and laser spectrometer analysis along the NEEM ice core // *Clim. Past*. 2013. V. 9 (6). P. 2579–2593. doi:10.5194/cp-9-2579-2013.
8. Stowasser C., Farinas A. D., Ware J., Wistisen D.W., Rella C., Wahl E., Crosson E., Blunier T. A low-volume cavity ring-down spectrometer for sample limited applications // *Appl. Phys. B*. 2014. V. 116. P. 255–270. doi: 10.1007/s00340-013-5528-9.
9. Lipenkov В.Я., Екайкин А.А. В поисках древнейшего льда Антарктиды // *Лед и Снег*. 2018. Т. 58 (2). С. 255–260.
10. Lipenkov V.Ya., Raynaud D. The Mid-Pleistocene Transition and the Vostok Oldest Ice Challenge // *Лед и Снег*. 2015. Т. 55 (4). С. 95–106.

11. Bereiter B., Eggleston S., Schmitt J., Nehrass-Ahles C., Stocker T.F., Fischer H., Kipfstuhl S., Chappellaz J. Revision of the EPICA Dome C CO<sub>2</sub> record from 800 to 600 kyr before present // *Geophys. Res. Lett.* 2015. V. 42. P. 542–549. doi:10.1002/2014GL061957.
12. Prather M.J., Holmes C.D., Hsu J. Reactive greenhouse gas scenarios: Systematic exploration of uncertainties and the role of atmospheric chemistry // *Geophys. Res. Lett.* 2012. V. 39. L09803. P. 1–5. doi:10.1029/2012GL051440.
13. Ritterbusch F., Chu Y., Dong X., Gu J., Hu S., Jiang W., Lu Z., Tong A., Yang G., Zhao L. Radiokrypton Dating of groundwater, ocean water and glacier ice // *Geophysical Research Abstracts.* 2018. V. 20. EGU2018-2275-7.

## REFERENCES

1. Barnola J.-M., Raynaud D., Neftel A., Oeschger H. Comparison of CO<sub>2</sub> measurements by two laboratories on air from bubbles in polar ice. *Nature.* 1983, 303: 410–413.
2. Rhodes R.H., Brook E.J., McConnell J.R., Blunier T., Sime L.C., Faïn X., Mulvaney R. Atmospheric methane variability: centennial-scale signals in the Last Glacial Period. *Global Biogeochem. Cycles.* 2017, 31: 1–16. doi:10.1002/2016GB005570.
3. Fourteau K., Faïn X., Martinerie P., Landais A., Ekaykin A., Lipenkov V.Ya., Chappellaz J. Analytical constraints on layered gas trapping and smoothing of atmospheric variability in ice under low-accumulation conditions. *Clim. Past.* 2017, 13: 1815–1830. doi.org/10.5194/cp-13-1815-2017.
4. Sigg A., Fuhrer K., Anklin M., Staffelbach T., Zurmühle D. A continuous analysis technique for trace species in ice cores. *Environmental science and technology.* 1994, 28: 204–209.
5. Schüpbach S., Federer U., Kaufmann P.R., Hutterli M. A., Buiron D., Blunier T., Fischer H., Stocker T.F. New method for high-resolution methane measurements on polar ice cores using continuous flow analysis. *Environmental Science and Technology.* 2009, 43: 3571–3576.
6. Stowasser C., Buizert C., Gkinis V., Chappellaz J., Schüpbach S., Bigler M., Faïn X., Sperlich P., Baumgartner M., Schilt A., Blunier T. Continuous measurements of methane mixing ratios from ice cores. *Atmos. Meas. Tech.* 2012, 5 (5): 999–1013. doi: 10.5194/amt-5-999-2012.
7. Chappellaz J., Stowasser C., Blunier T., Baslev-Clausen D., Brook E.J., Dallmayr R., Faïn X., Lee J.E., Mitchell L.E., Pascual O., Romanin D., Rosen J., Schüpbach S. High-resolution glacial and deglacial record of atmospheric methane by continuous-flow and laser spectrometer analysis along the NEEM ice core. *Clim. Past.* 2013, 9 (6): 2579–2593. doi:10.5194/cp-9-2579-2013.
8. Stowasser C., Farinas A.D., Ware J., Wistisen D.W., Rella C., Wahl E., Crosson E., Blunier T. A low-volume cavity ring-down spectrometer for sample limited applications. *Appl. Phys. B.* 2014, 116: 255–270. doi: 10.1007/s00340-013-5528-9.
9. Lipenkov V.Ya., Ekaykin A.A. Hunting for Antarctica's oldest ice. *Led i Sneg.* Ice and Snow. 2018, 58: 255–260. [In Russian].
10. Lipenkov V.Ya., Raynaud D. The Mid-Pleistocene Transition and the Vostok Oldest Ice Challenge. *Led i Sneg.* Ice and Snow. 2015, 55: 95–106.
11. Bereiter B., Eggleston S., Schmitt J., Nehrass-Ahles C., Stocker T.F., Fischer H., Kipfstuhl S., Chappellaz J. Revision of the EPICA Dome C CO<sub>2</sub> record from 800 to 600 kyr before present, *Geophys. Res. Lett.* 2015, 42: 542–549. doi:10.1002/2014GL061957.
12. Prather M.J., Holmes C.D., Hsu J. Reactive greenhouse gas scenarios: Systematic exploration of uncertainties and the role of atmospheric chemistry. *Geophysical Research Letters.* 2012, 39(L09803): 1–5. doi:10.1029/2012GL051440.
13. Ritterbusch F., Chu Y., Dong X., Gu J., Hu S., Jiang W., Lu Z., Tong A., Yang G., Zhao L. Radiokrypton dating of groundwater, ocean water and glacier ice. *Geophysical Research Abstracts.* 2018, 20: EGU2018-2275-7.