

УДК 524.1

РАДИОУГЛЕРОД В ПОЛЯРНЫХ ЛЬДАХ: МЕХАНИЗМЫ СОХРАНЕНИЯ В ЗЕРНАХ ФИРНА

© 2011 г. А. В. Нестеренок, В. О. Найденев

Учреждение РАН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, С.-Петербург

e-mail: alex-n10@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.10.2009 г.

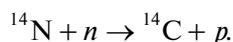
После доработки 21.04.2010 г.

Работа посвящена проблеме локализации космогенного нуклида ^{14}C в покрывающем ледники слое фирна. Проводится анализ данных по ^{14}C в образцах льда из скважины GISP2, пробуренной на куполе гренландского ледника (Саммите). Показано, что экспериментальные значения концентрации ^{14}C систематически меньше теоретически рассчитанных значений, что указывает на частичные потери ^{14}C зернами фирна. Рассматривается вопрос диффузии космогенного ^{14}C в зернах фирна, а также гидратации $^{14}\text{CO}_2$ в разупорядоченном слое льда, образующемся на поверхности зерен фирна и на границе, разделяющей монокристаллы льда. Показано, что данные процессы являются одними из основных процессов, определяющих уровень концентрации радиоуглерода в образцах фирна и льда.

1. ВВЕДЕНИЕ

Различные источники (наблюдения с помощью инструментов, исторические документы, донные отложения, осадочные породы, кольца деревьев, ледяные керны) предоставляют нам информацию о геофизических условиях на нашей планете в прошлом. Однако данные ледяных кернов являются наиболее точными и детализированными архивами прошлых климатических изменений. Обладая высокой точностью датирования, степенью разрешения и захватывая временной промежуток несколько сотен тысяч лет, ледяные керны представляют собой основу для интерпретации данных других природных архивов. Комплексный анализ различных индикаторов в кернах льда позволяет реконструировать изменения того или иного параметра окружающей среды. К таким индикаторам относятся космогенные нуклиды, которые образуются в атмосфере и литосфере в ядерных реакциях, вызванных космическим излучением. Данные по концентрации космогенных нуклидов в природных архивах предоставляют информацию об изменении уровня солнечной и геомагнитной активностей, а также климата на Земле в прошлом.

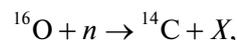
В данной работе рассматривается вопрос об образовании и отложении космогенного нуклида ^{14}C в полярных льдах. Основным каналом образования ^{14}C в атмосфере является реакция захвата тепловых нейтронов ядрами азота:



Образовавшись, ^{14}C окисляется до CO_2 и далее участвует в обменных процессах в окружающей среде до тех пор пока не попадет в “природный архив” —

кольца деревьев, слои торфа, озерные отложения и др. [Дергачев и др., 2006]. Данные по ^{14}C в природных архивах, таких как кольца деревьев, совместно с данными по ^{10}Be и ^{36}Cl в полярных льдах служат хрониками прошлых изменений климатических и геофизических условий на планете. До сих пор гораздо меньше внимания было уделено космогенному нуклиду ^{14}C в полярных льдах. Отчасти это связано с тем, что отложение ^{14}C в полярных льдах представляет собой сложный процесс с множеством влияющих параметров, что затрудняет использование данного радионуклида как индикатора. Отложение радиоуглерода в полярных льдах происходит вместе с атмосферным воздухом, а также благодаря образованию радиоуглерода во льду в реакциях, вызванных вторичным космическим излучением — “*in situ*”. Отложение “атмосферного” радиоуглерода имеет место на последней стадии трансформации фирна в лед, когда происходит закрытие воздушных пор и образование пузырьков воздуха.

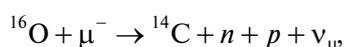
Образование ^{14}C во льду космическим излучением происходит главным образом в приповерхностном слое фирна толщиной несколько метров. Основной вклад в образование радиоуглерода во льду вносят реакции скалывания ядер кислорода нейтронами ядерно-активной компоненты космических лучей:



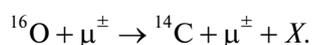
где X — продукты реакции. Вклад реакции тепловых нейтронов с ядрами азота пренебрежимо мал вследствие малого содержания азота во льду. Численное моделирование образования ^{14}C ядерно-активной компонентой космического излучения проводи-

лось в работах [Masarik and Reedy, 1995 и более поздние работы авторов]. Кроме того, значение скорости образования определялось экспериментально на основе данных по концентрации радиоуглерода в горных породах, возраст которых известен [Jull et al., 1994]. Для пересчета скорости образования радионуклида для заданных высоты и геомагнитной широты используются данные широтной и высотной зависимостей скорости счета нейтронных мониторов [Desilets and Zreda, 2003].

На глубинах, превышающих глубину проникновения ядерно-активной компоненты космических лучей, основным каналом образования ^{14}C являются реакции, вызванные мюонной компонентой, а именно, реакции захвата атомом кислорода медленных отрицательных мюонов:



а также реакции, вызванные высокоэнергичными мюонами:



Образование радиоуглерода мюонной компонентой имеет место на глубинах до ста и более метров водного эквивалента ($1 \text{ м.в.э.} = 100 \text{ г см}^{-2}$) [Нестеренок и Найденнов, 2010].

Только что образованный атом ^{14}C “*in situ*” обладает энергией порядка 1 МэВ. Атом ^{14}C теряет свою энергию на столкновения с атомами и молекулами среды. Когда энергия атома ^{14}C станет ~ 10 эВ, становится возможным образование устойчивых химических соединений в столкновениях с молекулами воды. На основе имеющихся данных по ^{14}C в полярных льдах, можно заключить, что основными продуктами “горячей” химии ^{14}C во льду являются CO и CO_2 . Однако, возможно также образование более сложных химических соединений: метана CH_4 , формальдегида CH_2O , метанола CH_3OH и др. [Roessler, 1991].

На основе экспериментальных данных по ^{14}C в образцах гренландской скважины GISP2 авторы [Lal et al., 2005] сделали вывод о высокой степени сохранения ^{14}C в кристаллической решетке льда. Однако низкий уровень ^{14}C в образцах антарктических скважин указывает на потери ^{14}C зернами фирна во время льдообразования [Smith et al., 2000; Lal et al., 2001]. На стадии превращения фирна в лед ^{14}C теряется крупинками льда: молекулы оксидов углерода диффундируют в воздушные пустоты фирна и далее просачиваются в атмосферу.

В данном исследовании проводится анализ опубликованных в статьях [Lal et al., 1997, 2000, 2005] данных по ^{14}C в образцах гренландского керна GISP2. В работе рассматривается вопрос о подвижности молекул ^{14}CO и $^{14}\text{CO}_2$ в кристаллической решетке льда. Также рассматривается вопрос о гидра-

тации $^{14}\text{CO}_2$ в разупорядоченном слое льда, образующемся на поверхности кристалла льда и на границе, разделяющей монокристаллы льда. Впервые проводятся численные оценки характерных времен указанных процессов применительно к рассматриваемой задаче. Цель работы — показать, что понимание этих процессов необходимо для более точной интерпретации экспериментальных данных.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

В таблице 1 представлены экспериментальные данные по ^{14}C рассматриваемых образцов льда. В колонке 1 табл. 1 приведен код образца, в колонке 2 — глубина, с которой извлечен образец [Lal et al., 1997, 2000], в колонке 3 — возраст льда согласно [Meese et al., 1994], начало отсчета возраста — 1950 г. В колонке 4 приводится среднее значение скорости выпадения осадков (аккумуляции льда) в период времени, соответствующий возрасту образца, размерность данной величины — эквивалентные см льда в год [Alley, 2000]. Экспериментальная методика определения концентрации ^{14}C включала в себя плавление образцов льда. Эффективность выделения ^{14}C используемым методом, как правило, не ниже 80% [Lal et al., 2000]. Данные по концентрации для первых трех и десятого образцов используются из работы [Lal et al., 1997], остальных девяти — из работы [Lal et al., 2000], см. колонку 5 табл. 1. Измерение концентрации ^{14}C проводилось отдельно для CO и CO_2 компонент извлеченных газов. Вклад ^{14}CO в общую концентрацию ^{14}C варьируется от образца к образцу и в среднем составляет около 30%. Полное количество ^{14}C в образцах льда представляет собой сумму ^{14}C , образованного “*in situ*”, и “атмосферного” ^{14}C , захваченного в процессе льдообразования вместе с пузырьками воздуха. Согласно оценкам [Lal et al., 2000] вклад карбонатной пыли в общую концентрацию ^{14}C пренебрежимо мал. В данной работе количество “атмосферного” радиоуглерода оценивалось исходя из объема воздуха в образце льда (см. колонку 6 табл. 1 [Lal et al., 1997, 2000]), доли углекислого газа CO_2 и содержания ^{14}C в атмосфере в соответствующий возраст воздуха период времени [Petit et al., 1999; McCracken et al., 2005]. “Стандартное” отношение $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ в атмосфере полагалось равным 1.5×10^{-12} [Marley et al., 2009]. В колонке 7 табл. 1 приводится концентрация “атмосферного” $^{14}\text{CO}_2$ (концентрацией “атмосферного” ^{14}CO в данном случае можно пренебречь).

В колонке 8 табл. 1 приводится оценка концентрации ^{14}C , образованного вторичным космическим излучением во время хранения образцов льда на поверхности Земли. Это количество ^{14}C определялось на основе данных, представленных в работе [Lal et al., 2000]. Было учтено, что авторами [Lal et al., 2000] использовалось заниженное значение

Таблица 1. Экспериментальные данные и результаты расчетов для образцов гренландской скважины GISP2

Код образца	Глубина, м	Возраст, лет	Скорость аккумуляции льда, см/год	Измер. конц. ^{14}C , молекул $\cdot \text{г}^{-1}$		Кол-во атмосферного воздуха в образцах, $\text{см}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$ (норм. усл.)	“Атмосфер” $^{14}\text{CO}_2$ (оценка), молекул $\cdot \text{г}^{-1}$	Конц. ^{14}C , поправка на втор. образцов. (оценка), ат $\cdot \text{г}^{-1}$	$n_{\text{экс}}/n_{\text{теор}}$
				^{14}CO	$^{14}\text{CO}_2$				
GISP-88*	87.0–87.8	225	25	180 ± 70	1260 ± 60	67.6	900	–	0.15 ± 0.03
GISP-100*	100.4–101.0	275	25	80 ± 70	1113 ± 60	66.7	900	–	0.08 ± 0.03
GISP-101*	101.0–101.2	277	25	655 ± 60	1533 ± 60	104.1	1400	–	0.23 ± 0.03
GISP-126	125.5–126.0	375	25	115 ± 70	1860 ± 50	77.9	840	130	0.29 ± 0.03
GISP-127	126.0–126.3	377	25	95 ± 70	1780 ± 60	136.5	1500	130	0.08 ± 0.03
GISP-251	250.0–250.5	915	25	315 ± 50	1810 ± 560	74.7	750	180	0.37 ± 0.17
GISP-751	751–752	3480	23	930 ± 60	1440 ± 60	71.9	540	200	0.64 ± 0.03
GISP-1400-1	1400.0–1400.6	8300	22	340 ± 35	980 ± 50	72.6	300	200	0.55 ± 0.04
GISP-1400-2	1400.6–1401.0	8300	22	410 ± 40	940 ± 50	73.8	300	200	0.56 ± 0.04
GISP-1519*	1518–1518.8	9460	21	1230 ± 60	590 ± 60	75.1	300	220	0.96 ± 0.06
GISP-1521-U	1520.0–1520.6	9490	21	130 ± 50	530 ± 50	82.2	300	200	0.12 ± 0.05
GISP-1521-L	1520.6–1521.0	9490	21	490 ± 90	825 ± 50	82.0	300	200	0.61 ± 0.08
GISP-1624	1623–1624	10770	18	255 ± 50	690 ± 50	76.7	240	130	0.43 ± 0.05
Среднее значение $n_{\text{экс}}/n_{\text{теор}}$									0.39 ± 0.09

Примечание: Данные для образцов, помеченных *, приводятся из работы [Lal et al., 1997], остальные данные используются из работы [Lal et al., 2000] (это относится к колонкам 1, 2, 5, 6, 8). Размерность значений содержания воздуха для образцов, помеченных * – см^3 на литр образца, для остальных образцов – см^3 на кг образца.

Таблица 2. Интегральные скорости образования ^{14}C компонентами космического излучения для высоты и широты станции GISP2, значения Q в 10^3 ат см^{-2} год^{-1}

Станция	Высота, км	$Q_{\mu f}$	Q_{μ^-}	Q_h	Q_{Σ}
GISP2	3.2	4.2 ± 2.5	9.3 ± 1.9	69 ± 15	83

Примечание: $Q_{\mu f}$, Q_{μ^-} , Q_h – интегральные скорости образования ^{14}C в реакциях, вызванных высокоэнергичными мюонами, в реакциях захвата медленных отрицательных мюонов, ядерно-активной компонентой космических лучей, соответственно. Погрешности величин $Q_{\mu f}$, Q_{μ^-} , Q_h составляют 60%, 20%, 20%, соответственно [Heisinger et al., 2002a, 2002b; Jull et al., 1994].

Для сравнения – интегральная скорость образования ^{14}C в атмосфере составляет 2 ат \cdot см^{-2} \cdot с^{-1} или 6.3×10^7 ат \cdot см^{-2} \cdot год^{-1} [Masarik and Beer, 1999].

для скорости образования ^{14}C ядерно-активной компонентой космических лучей (см. замечания по этому поводу в работе [Van der Kemp et al., 2002]).

3. КОНЦЕНТРАЦИЯ ^{14}C В ОБРАЗЦАХ ЛЬДА

Концентрация ^{14}C “*in situ*” во льду на глубине h , в предположении об отсутствии потерь радиоуглерода во время льдообразования, определяется выражением [Нестеренок, Найденков, 2010]:

$$n_{\text{теор}} = \frac{Q_h + Q_{\mu^-} + Q_{\mu f}}{s\rho} e^{-\lambda t} \left[\frac{\text{ат}}{\text{г}} \right], \quad (1)$$

где t – возраст льда, находящегося на глубине h , s – средняя скорость аккумуляции льда за период времени образования радионуклида (в эквивалентных см льда в год), ρ – плотность льда, λ – постоянная распада, Q_h , Q_{μ^-} , $Q_{\mu f}$ – интегральные скорости образования ^{14}C ядерно-активной компонентой космических лучей, в реакциях захвата отрицательных мюонов, а также в реакциях, вызванных высокоэнергичными мюонами, соответственно;

$Q = \int_0^{\infty} P(h) dh$, где $P(h)$ – скорость образования радионуклида во льду на глубине h . Размерность величины Q – ат \cdot см^{-2} \cdot год^{-1} . При выводе (1) полагалось, что $\frac{\lambda \Lambda}{s\rho} \ll 1$, Λ – характерная глубина образования ^{14}C , данное условие выполняется для рассматриваемых значений скоростей аккумуляции льда s ; предполагается, что весь ^{14}C образуется в приповерхностном слое фирна, т.е. возраст ^{14}C , образованного “*in situ*”, совпадает с возрастом образца.

Значения интегральных скоростей образования радиоуглерода Q_h , Q_{μ^-} , $Q_{\mu f}$ для высоты гренландской станции GISP2 3.2 км приведены в табл. 2 (подробности расчетов см. в работе [Нестеренок и Найденков, 2010]). Вклад реакций, вызванных ядерно-активной компонентой космических лучей, в образование ^{14}C составляет около 85%. Таким образом, большая часть радиоуглерода образуется в припо-

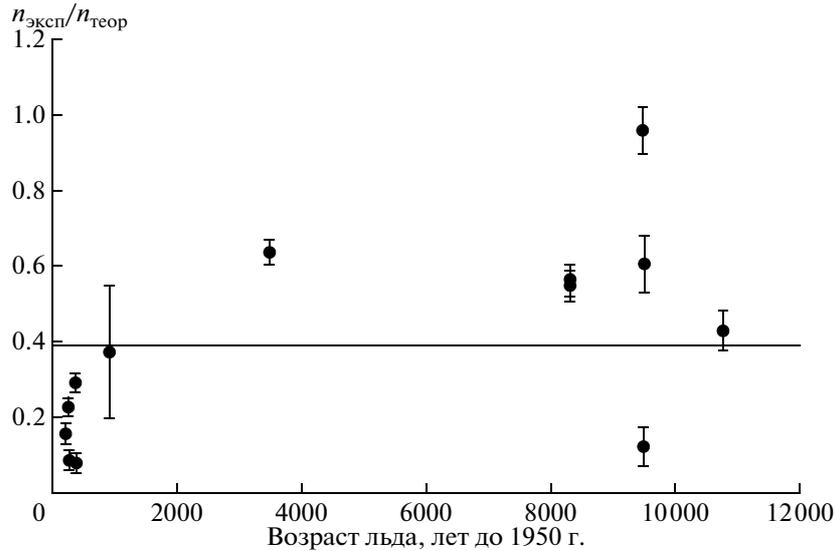
верхностном слое фирна толщиной не более 10 м – глубины проникновения ядерно-активной компоненты космических лучей.

Указанная в табл. 2 погрешность для интегральной скорости образования радиоуглерода ядерно-активной компонентой космических лучей Q_h соответствует относительной погрешности приповерхностной скорости образования радиоуглерода в кварце, которая была получена в работе [Jull et al., 1994]. Дополнительная ошибка около 5–10% возникает при масштабировании данной величины для заданной высоты и широты [Desilets and Zreda, 2003]. Кроме того, согласно предварительным результатам расчетов, длина ослабления плотности потока энергичных нейтронов во льду может быть существенно меньше (на 30%) от значения данной величины в кварце 160 г см^{-2} , которое используется в этой работе и в работах [Нестеренок и Найденков, 2010; Heisinger et al., 2002]. Это вносит дополнительную ошибку в значение параметра Q_h .

На рисунке, а также в колонке 9 табл. 1 приведено отношение экспериментальных данных по ^{14}C “*in situ*” (с учетом поправки на “атмосферный” радиоуглерод и на образование во время хранения) к расчетным значениям концентрации – $n_{\text{эксп}}/n_{\text{теор}}$, где $n_{\text{теор}}$ определялось с помощью выражения (1). Указанные ошибки $n_{\text{эксп}}/n_{\text{теор}}$ соответствуют ошибкам экспериментальных значений ^{14}C без учета погрешности $n_{\text{теор}}$. Согласно рисунку, только для одного из рассматриваемых образцов льда значение концентрации ^{14}C “*in situ*” совпадает с расчетным значением, для всех остальных образцов эксперимент не превышает теорию. В последней строчке табл. 1 приведено среднее значение отношения $\langle n_{\text{эксп}}/n_{\text{теор}} \rangle = 0.39 \pm 0.09$ (1σ), которое можно рассматривать как оценку характерной для периода Голлоцена степени сохранения ^{14}C в фирне.

4. ДИФФУЗИЯ $^{14}\text{CO}_2$ И ^{14}CO В ФИРНЕ

Как было показано выше, образование ^{14}C “*in situ*” главным образом происходит в приповерх-



Отношение экспериментальных данных по концентрации ^{14}C “*in situ*” к расчетным значениям $n_{\text{эксп}}/n_{\text{теор}}$ для образцов льда гренландского ядра GISP2. Значения $n_{\text{теор}}$ определялись с помощью выражения (1). Горизонтальная линия показывает среднее значение отношения $\langle n_{\text{эксп}}/n_{\text{теор}} \rangle = 0.39 \pm 0.09$ (1 σ).

ностном слое фирна. Какие-либо потери ^{14}C зернами фирна, отличные от радиоактивного распада, возможны на стадии льдообразования до полного превращения фирна в лед. Предположим, что скорость выхода ^{14}C из зерен фирна пропорциональна концентрации радиоуглерода во льду, т.е. $dn/dt = -\alpha n$. Для простоты примем коэффициент α постоянным в течение процесса льдообразования. В этом приближении для отношения концентрации ^{14}C , сохранившегося в зернах фирна в процессе льдообразования, к концентрации ^{14}C , образовавшегося изначально, имеем следующее:

$$n_{\text{сохр}}/n_{\text{образ}} = e^{-\alpha t_c}, \quad (2)$$

где t_c – возраст льда на границе фирн-лед. В приведенной модели не учтены особенности локализации оксидов углерода в зернах фирна, а также изменение свойств фирна в процессе льдообразования. Для рассматриваемых образцов гренландского льда была получена оценка степени сохранения ^{14}C в зернах фирна $\langle n_{\text{эксп}}/n_{\text{теор}} \rangle \approx 0.4$. Величина t_c – время льдообразования – для вершины гренландского ледника в период Голоцена составляла около 200 лет [Blunier et al., 1998]. Следовательно, согласно (2), характерное время сохранения оксидов углерода в фирне на вершине гренландского ледника в период Голоцена составляет $t_0 = 1/\alpha \approx 200$ лет.

Коэффициенты диффузии оксидов углерода во льду слишком малы, чтобы в настоящий момент было возможным их определение в лабораторных условиях, однако возможна косвенная оценка их значений. В работе [Ahn et al., 2008] приводится

нижняя оценка для коэффициента диффузии CO_2 во льду $D_{\text{CO}_2} > 1.3 \times 10^{-13} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ для $t = -23^\circ\text{C}$, полученная на основе анализа профиля концентрации CO_2 в слоях льда, ассоциируемых с тальми слоями. Значение коэффициента диффузии CO_2 , вычисленного с помощью компьютерного моделирования молекулярной динамики, более чем на порядок превышает приведенную выше оценку и составляет $D_{\text{CO}_2} = 6 \times 10^{-11} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ для температуры на вершине гренландского ледника $t = -31^\circ\text{C}$ [Ikeda-Fukuzawa et al., 2004].

Характерное время выхода молекулы $^{14}\text{CO}_2$, образовавшейся внутри ледяной крупинки радиусом r , к поверхности крупинки составляет:

$$\tau_{\text{CO}_2} \approx \frac{r^2}{D_{\text{CO}_2}} < 0.3 \cdot \left(\frac{r}{1 \text{ мм}} \right)^2 \text{ лет},$$

используя оценку $D_{\text{CO}_2} > 1.3 \times 10^{-13} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Размеры ледяных крупинок в верхнем слое фирна варьируются от десятых долей миллиметра до нескольких миллиметров [Albert and Shultz, 2002]. Для $r \approx 1 \text{ мм}$ характерное время диффузии диоксида углерода внутри ледяной крупинки τ_{CO_2} составляет порядка года. Молекула CO имеет меньший размер, чем молекула CO_2 , следовательно, можно предположить, что коэффициент диффузии для CO имеет большее значение, а время τ_{CO} для монооксида углерода меньше τ_{CO_2} .

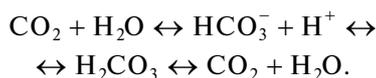
Время диффузии газов по воздушным каналам в приповерхностном слое фирна исчисляется днями,

полное время диффузии газов от основания фирна до его поверхности для центральной Гренландии составляет около 6 лет [Bender et al., 1997]. Таким образом, времена диффузии газов как внутри ледяной крупинки, так и по воздушным каналам фирна гораздо меньше характерного времени сохранения ^{14}C в слое фирна, полученного в начале этого раздела. Можно было бы предположить наличие некоторых механизмов, отвечающих за сохранение ^{14}C в зернах фирна.

5. ГИДРАТАЦИЯ $^{14}\text{CO}_2$ В РАЗУПОРЯДОЧЕННОМ СЛОЕ ЛЬДА

В приповерхностном слое кристалла льда, а также на границе, разделяющей монокристаллы льда, происходит разупорядочивание кристаллической решетки [Dash et al., 2006]. Образование “квазижидкостного” слоя на поверхности льда наблюдается экспериментально для температур около 200 К и выше. “Квазижидкостный” слой, образующийся на поверхности зерен фирна, а также на границе между монокристаллами льда, рассматривается как место локализации химических соединений, где могут происходить химические реакции с их участием [Grannas et al., 2007].

В экспериментах по адсорбции CO_2 на поверхность льда наблюдалось увеличение количества адсорбированного диоксида углерода с ростом температуры – “аномальная” адсорбция – что, как полагают, связано с появлением и увеличением толщины “квазижидкостного” слоя на поверхности льда [Osampo and Klinger 1982]. Наиболее вероятно, имеет место гидратация CO_2 в разупорядоченном слое льда, аналогично гидратации CO_2 в водном растворе [Johnson 1982]:



В работе [Assonov et al., 2005] проводится исследование ^{18}O -изотопного обмена между CO_2 -компонентой воздуха фирна и льдом. Рассматриваются процессы гидратации и дегидратации молекул CO_2 на поверхности фирновых зерен. Для скорости изотопного обмена было получено $k \propto e^{-\Delta E/RT}$, T – температура фирна, $\Delta E = 7.8 \pm 0.8$ ккал/моль. Характерное время изотопного обмена для температуры на вершине гренландского ледника -31°C составляло бы, согласно [Assonov et al., 2005], около 50 лет (время, за которое разность изотопного содержания ^{18}O и его равновесного значения уменьшается в e раз). Данный временной масштаб по порядку величины сравним с полученным выше характерным временем потери ^{14}C зернами фирна (~ 200 лет). Это может являться следствием наличия общих механизмов, лежащих в основе указанных процессов, т.е. гидратация молекул диоксида углерода в разупо-

рядоченном слое льда в (на) зернах фирна может являться одной из причин относительно высокой степени сохранения $^{14}\text{CO}_2$ в зернах фирна.

Адсорбция CO на поверхность льда в условиях низких температур (около 100 К и ниже) исследовалась экспериментально и с помощью вычислений молекулярной динамики [Manca et al. 2001]. Было получено, что энергия связи монооксида углерода на поверхности льда составляет около 2.5 ккал/моль. Какие-либо данные по адсорбции или растворимости CO в “квазижидкостном” слое льда отсутствуют. Тем не менее, можно предположить в данном случае образование низкоэнергичных связей между ^{14}CO и H_2O с энергией порядка 2.5 ккал/моль.

6. ОБСУЖДЕНИЕ

Параметры, определяющие уровень концентрации ^{14}C в образцах льда, можно разделить на две группы: параметры, контролирующие образование радиоуглерода во льду, а также параметры, от которых зависит степень сохранения оксидов углерода в зернах фирна.

Скорость образования радиоуглерода во льду определяется интенсивностью космических лучей. Интенсивность космических лучей у поверхности ледника зависит от следующих факторов: 1) интенсивности первичных космических лучей в верхних слоях атмосферы, т.е. от уровня солнечной активности и величины геомагнитного поля; 2) толщины атмосферы над ледником, т.е. от атмосферного давления и высоты ледника над уровнем моря. В работе [Lal et al., 2005] проводится количественный анализ влияния перечисленных факторов на скорость образования ^{14}C “*in situ*”. Для широт $\lambda > 60^\circ$ геомагнитная жесткость обрезания не превышает 2 ГВ [Masarik and Beer, 1999; Desilets and Zreda, 2003]. В этом случае влияние вариаций магнитного поля на скорость образования космогенных нуклидов мало. Основным параметром, определяющим интенсивность космических лучей у поверхности ледника, и, следовательно, скорость образования радионуклида, является уровень солнечной активности.

К параметрам, определяющим степень сохранения ^{14}C в зернах фирна, относятся климатические условия. Возраст рассматриваемых образцов льда не превышает 11000 лет – начала эпохи Голоцена. Период Голоцена в целом характеризуется довольно стабильными климатическими условиями [Дергачев и др., 2006]. Сезонные или другие кратковременные вариации климатических условий могут существенно повлиять на физико-химические свойства снежного покрова, однако эти изменения носят локальный по глубине характер. Изменения влияющих параметров могут отразиться на значении концентрации ^{14}C , когда временной период этих изменений превышает характерное время об-

разования ^{14}C в образце льда и временной масштаб усреднения концентрации ^{14}C , обусловленного конечными размерами образца льда. Для рассматриваемых образцов скважины GISP2 это время составляет около 25 лет [Lal et al., 2005].

Процессы высвобождения адсорбированных или растворенных во льду химических соединений неразрывно связаны с процессами метаморфизма фирновых зерен. Сублимация или испарение одних крупинок льда и конденсация пара на других приводят к изменению размеров и форм крупинок, и, следовательно, изменению физических свойств фирна. Процесс метаморфизма фирновых зерен практически всегда приводит к уменьшению удельной площади поверхности снега и фирна, что неизбежно приводит к уменьшению числа адсорбированных химических соединений на поверхности крупинок льда [Grannas et al., 2007]. Таким образом, можно ожидать, что экспериментальные значения концентрации ^{14}C в образцах льда систематически будут меньше теоретических значений.

При анализе профиля концентрации космогенного нуклида ^{36}Cl в образцах снега, извлеченных на антарктической станции Восток, было обнаружено значительное уширение сигнала, соответствующего испытаниям ядерного оружия в конце прошлого века [Delmas et al., 2004]. Таким образом, происходит перераспределение ^{36}Cl в слое фирна, что вызвано интенсивностью процессов перекристаллизации и сублимации снежных крупинок в данных климатических условиях. Выше было указано, что адсорбция CO_2 на поверхность льда, как и в случае с HCl , носит диссоциативный характер. Для антарктических скважин Тэйлор Доум и Восток экспериментально измеренные значения ^{14}C гораздо меньше расчетных [Lal et al., 2001]. Кроме того, в работе [Нестеренок и Найденов, 2010] показано, что значительная часть концентрации ^{14}C в образцах льда антарктических скважин обусловлена образованием радиоуглерода мюонной компонентой космических лучей на больших глубинах. Это указывает на крайне низкую степень сохранения ^{14}C “*in situ*” в слое фирна. Разная степень удержания H^{36}Cl и оксидов углерода $^{14}\text{CO}_2$ и ^{14}CO зернами фирна объясняется сильным отличием в химических свойствах этих соединений.

7. ВЫВОДЫ

Показано, что экспериментальные значения концентрации ^{14}C для образцов гренландской скважины GISP2 систематически меньше расчетных значений. Недостаток ^{14}C “*in situ*” является общей характеристикой образцов льда как гренландских, так и антарктических скважин. Среди основных процессов, определяющих концентрацию ^{14}C , рассматривается гидратация $^{14}\text{CO}_2$ в разупорядоченном

слое льда, образуемом на поверхности зерен фирна, а также на границе, разделяющей монокристаллы льда. В случае с ^{14}CO возможно образование низкоэнергичных связей между молекулой ^{14}CO и свободными гидроксильными группами воды.

Авторы благодарят к.х.н. Б.М. Люминарского и В.П. Семенова за ценные советы и замечания. Авторы также благодарят Дэвандру Лала и соавторов за предоставленную возможность пользоваться опубликованными в их работах данными. Выражаем свою признательность рецензенту за существенные комментарии и замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Дергачев В.А., Дмитриев П.Б., Распопов О.М., Юнгнер Х. Вариации потоков космических лучей, модулированные солнечным и земным магнитными полями, и климатические изменения. Часть I: временной интервал до 10000–12000 лет назад (эпоха Голлоцена) // Геомagnetизм и аэрономия. Т. 46. № 1. С. 123–134. 2006.
- Нестеренок А.В., Найденов В.О. Радиоуглерод в Антарктических льдах: образование мюонной компонентой космических лучей на больших глубинах // Геомagnetизм и аэрономия. Т. 50. № 1. С. 138–144. 2010.
- Ahn J., Headly M., Wahlen M., Brook E.J., Mayewski P.A., Taylor K.C. CO_2 diffusion in polar ice: observations from naturally formed CO_2 spikes in the Siple Dome (Antarctica) ice core // Journal of Glaciology. V. 54. № 187. P. 685–695. 2008.
- Albert M.R., Shultz E.F. Snow and firn properties and air-snow transport processes at Summit, Greenland // Atmospheric Environment. V. 36. P. 2789–2797. 2002.
- Alley R.B. The Younger Dryas cold interval as viewed from central Greenland // Quaternary Science Reviews. V. 19. P. 213–226. 2000.
- Assonov S.S., Brenninkmeijer C.A.M., Jöckel P. The ^{18}O isotope exchange rate between firn air CO_2 and the firn matrix at three Antarctic sites // J. Geophys. Res. D. V. 110. P. 18310–18323. 2005.
- Bender M., Sowers T., Brook E. Gases in ice cores // Colloquium “Carbon Dioxide and Climate Change”. Proc. National Academy of Sciences USA. V. 94. P. 8343–8349. 1997.
- Blunier T., Chappellaz J., Schwander J., Dallenbach A., Stauffer B., Stocker T.F., Raynaud D., Jouzel J., Clausen H.B., Hammer C.U., Johnsen S.J. Asynchrony of Antarctic and Greenland climate change during the last glacial period // Nature. V. 394. P. 739–743. 1998.
- Dash J.G., Rempel A.W., Wettlaufer J.S. The physics of premelted ice and its geophysical consequences // Reviews of Modern Physics. V. 78. P. 695–741. 2006.
- Delmas R.J., Beer J., Synal H.-A., Muscheler R., Petit J.-R., Pouchet M. Bomb-test ^{36}Cl measurements in Vostok snow (Antarctica) and the use of ^{36}Cl as a dating tool for deep ice cores // Tellus B. V. 56. P. 492–498. 2004.
- Desilets D., Zreda M. Spatial and temporal distribution of secondary cosmic-ray nucleon intensities and applications to in situ cosmogenic dating // Earth and Planetary Science Lett. V. 206. P. 21–42. 2003.

- *Grannas A.M. and 34 co-authors.* An overview of snow photochemistry: evidence, mechanisms and impacts // *Atmospheric Chemistry and Physics*. V. 7. P. 4329–4373. 2007.
- *Heisinger B., Lal D., Jull A.J.T., Kubik P., Ivy-Ochs S., Neumaier S., Knie K., Lazarev V., Nolte E.* Production of selected cosmogenic radionuclides by muons. 1. Fast muons // *Earth and Planetary Science Letters*. V. 200. P. 345–355. 2002a.
- *Heisinger B., Lal D., Jull A.J.T., Kubik P., Ivy-Ochs S., Knie K., Nolte E.* Production of selected cosmogenic radionuclides by muons. 2. Capture of negative muons // *Earth and Planetary Science Letters*. V. 200. P. 357–369. 2002b.
- *Ikeda-Fukuzawa T., Kawamura K., Hondoh T.* Mechanism of molecular diffusion in ice crystals // *Molecular Simulation*. V. 30. P. 973–979. 2004.
- *Johnson K.S.* Carbon dioxide hydration and dehydration kinetics in seawater // *Limnology and Oceanography*. V. 27. P. 849–855. 1982.
- *Jull A.J.T., Lifton N., Phillips W.M., Quade J.* Studies of the production rate of cosmic-ray produced ^{14}C in rock surfaces // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. V. 92. P. 308–310. 1994.
- *Lal D., Jull A.J.T., Burr G.S., Donahue D.J.* Measurements of in situ ^{14}C concentrations in Greenland Ice Sheet Project 2 ice covering a 17 kyr time span: Implications to ice flow dynamics // *J. Geophys. Res.* C. V. 102. P. 26505–26510. 1997.
- *Lal D., Jull A.J.T., Burr G.S., Donahue D.J.* On the characteristics of cosmogenic in situ ^{14}C in some GISP2 Holocene and late glacial ice samples // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. V. 172. P. 623–631. 2000.
- *Lal D., Jull A.J.T., Donahue D.J., Burr G.S., Deck B., Jouzel J., Steig E.* The record of cosmogenic in situ produced ^{14}C in Vostok and Taylor Dome ice samples: implications for strong role of wind ventilation processes // *J. Geophys. Res.* D. V. 106. № 23. P. 31933–31941. 2001.
- *Lal D., Jull A.J.T., Pollard D., Vacher L.* Evidence for large century time-scale changes in solar activity in the past 32 Kyr, based on in situ cosmogenic ^{14}C in ice at Summit, Greenland // *Earth and Planetary Science Letters*. V. 234. P. 335–349. 2005.
- *Manca C., Martin C., Allouche A., Roubin P.* Experimental and Theoretical Reinvestigation of CO Adsorption on Amorphous Ice // *J. of Physical Chemistry B*. V. 105. P. 12861–12869. 2001.
- *Marley N.A., Gaffney J.S., Tackett M.J., Sturchio N.C., Heraty L., Martinez N., Hardy K.D., Machany-Rivera A., Guilderson T., MacMillan A., Steelman K.* The impact of biogenic carbon sources on aerosol absorption in Mexico City // *Atmospheric Chemistry and Physics*. V. 9. P. 1537–1549. 2009.
- *Masarik J., Reedy R.C.* Terrestrial cosmogenic-nuclide production systematics calculated from numerical simulations // *Earth and Planetary Science Letters*. V. 136. P. 381–395. 1995.
- *Masarik J., Beer J.* Simulation of particle fluxes and cosmogenic nuclide production in the Earth's atmosphere // *J. Geophys. Res.* D. V. 104. № 10. P. 12099–12111. 1999.
- *McCracken K.G., Beer J., McDonald F.B.* The Long-Term Variability of the Cosmic Radiation Intensity at Earth as Recorded by the Cosmogenic Nuclides // *The solar system and beyond: ten years of ISSI*, by J. Geiss and B. Hultqvist. ISSI scientific report, Bern, Switzerland. The International Space Science Institute. P. 83. 2005.
- *Meese D.A., Gow A.J., Grootes P.M., Mayewski P.A., Ram M., Stuiver M., Taylor K.C., Waddington E.D., Zielinski G.A.* The accumulation record from the GISP2 core as an indicator of climate change throughout the Holocene // *Science*. V. 266. P. 1680–1682. 1994.
- *Ocampo J., Klinger J.* Adsorption of N_2 and CO_2 on ice // *J. of Colloid and Interface Science*. V. 86. № 2. P. 377–383. 1982.
- *Petit J.R., Jouzel J., Raynaud D., Barkov N.I., Barnola J.-M., Basile I., Bender M., Chappellaz J., Davis M., Delaygue G., Delmotte M., Kotlyakov V.M., Legrand M., Lipenkov V.I., Lorius C., Pepin L., Ritz C., Saltzman E., Stievenard M.* Climate and atmospheric history of the past 420000 years from the Vostok ice core, Antarctica // *Nature*. V. 399. P. 429–436. 1999.
- *Roessler K.* Suprathermal chemistry in space // *Proceeding of the International school of physics “Enrico Fermi”, CXI, Solid-state astrophysics*. Varenna, Italy. ed. Bussoletti and Strazzulla. Elsevier. 1991. P. 197–266.
- *Smith A.M., Levchenko V.A., Etheridge D.M., Lowe D.C., Hua Q., Trudinger C.M., Zoppi U., Elcheikh A.* In search of in-situ radiocarbon in Low Dome ice and firn // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. V. 172. P. 610–622. 2000.
- *Van der Kemp W.J.M., Alderliesten C., Van der Borg K., De Jong A.F.M., Lamers R.A.N., Oerlemans J., Thomassen M., Van de Wal R.S.W.* In situ produced ^{14}C by cosmic ray muons in ablating Antarctic ice // *Tellus B*. V. 54. № 2. P. 186–192. 2002.

Сдано в набор 03.02.2011 г.

Подписано к печати 12.04.2011 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Цифровая печать

Усл. печ. л. 18.0

Усл. кр.-отт. 2.3 тыс.

Уч.-изд. л. 18.0

Бум. л. 9.0

Тираж 122 экз.

Зак. 1363

Учредители: Российская академия наук,

Институт земного магнетизма, ионосферы и распространения радиоволн РАН (С.-Петербургский филиал)

Издатель: Российская академия наук. Издательство “Наука”, 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90

Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерпериодика”

Отпечатано в ППП “Типография “Наука”, 121099 Москва, Шубинский пер., 6