

## УСОВЕРШЕНСТВОВАННАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ОСАДКОВ В ЦЕНТРАЛЬНОЙ АНТАРКТИДЕ, ВКЛЮЧАЮЩАЯ ГЕОХИМИЧЕСКИЙ ЦИКЛ КИСЛОРОДА 17

© 2024 г. А. А. Екайкин<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Арктический и антарктический научно-исследовательский институт, Санкт-Петербург, Россия

\* e-mail: ekaykin@aari.ru

Поступила в редакцию 07.11.2023 г.

После доработки 06.12.2023 г.

Принята к публикации 31.03.2024 г.

Представлена усовершенствованная версия простой модели изотопного состава атмосферных осадков в Центральной Антарктиде, включающая геохимический цикл кислорода 17 и возможность решать обратную задачу. Обсуждается влияние основных настроечных параметров (температура и влажность воздуха в источнике влаги, «циркуляционный параметр», температура конденсации, степень перенасыщения воздуха влагой в ледяных облаках и др.) на результаты моделирования. Обсуждается область применения модели и её возможные ограничения при моделировании изотопного состава осадков в иных климатических условиях.

**Ключевые слова:** простая изотопная модель, осадки, стабильные водные изотопы

**DOI:** 10.31857/S2076673424010013

### ВВЕДЕНИЕ

Моделирование изотопного состава осадков — важный инструмент климатологии и палеогеографии, позволяющий исследовать происхождение атмосферной влаги и реконструировать температуру воздуха в прошлом по данным изотопного состава ископаемых льдов (Landaïs et al., 2023). Изотопные преобразования атмосферной влаги в ходе испарения, переноса и конденсации встроены в модели общей циркуляции, которые в целом удовлетворительно воспроизводят распределение изотопного состава осадков на нашей планете (Werner et al., 2011; Goursaud et al., 2018; Leroy-Dos Santos et al., 2023). Но для решения многих задач (в частности, изучения чувствительности изотопного состава осадков к тем или иным параметрам) вполне достаточно гораздо более простых изотопных моделей “рэлеевской дистилляции” (далее — МРД). Несмотря на неспособность МРД воспроизводить всю сложность процессов, происходящих с атмосферной влагой на её пути от места испарения к месту выпадения осадков, считается, что эти модели с приемлемой точностью рассчитывают температуру воздуха в прошлом по данным изотопного состава ледяных кернов, пробуренных в полярных ледниках (Markle, Steig, 2022).

Основы изотопного моделирования осадков были заложены в работах В. Дансгора (Dansgaard,

1964), Х. Крейга и Л. Гордона (Craig, Gordon, 1965) и получили развитие в статье Л. Мерлива и Ж. Жузеля (Merlivat, Jouzel, 1979). В 1970-е годы были накоплены данные об изотопном составе снега в Центральной Антарктиде (Lorius, Merlivat, 1977) и выяснилось, что существующие модели не способны воспроизводить изотопный состав осадков при очень низких температурах конденсации. Эта проблема была решена в работе Ж. Жузеля и Л. Мерлива (Jouzel, Merlivat, 1984), в которой были учтены кинетические эффекты при образовании твёрдых осадков, а в статье Ф. Сье и Ж. Жузеля (Ciais, Jouzel, 1994) также добавлено изотопное фракционирование в смешанных облаках. С тех пор практически в каждом научном учреждении мира, имеющем дело с изотопным составом атмосферной влаги, была создана своя МРД, но все они мало различаются между собой и взаимозаменяемы. В 2004 г. А. Н. Саламатиным с соавторами была разработана модель изотопного состава осадков в Центральной Антарктиде (Salamatin et al., 2004), которая отличалась от своих аналогов, во-первых, учётом вовлечения влаги извне при формировании воздушной массы над океаном и, во-вторых, оптимизированным описанием процесса осадкообразования из смешанных облаков. Многие годы эта модель успешно применялась в палеоклиматических исследованиях (Верес и др., 2018), но со временем появилась необходимость её

дальнейшего усовершенствования. Основной причиной этого является введение в практику изотопных исследований измерения концентрации кислорода 17 (Barkan, Lutz, 2005). В настоящее время кислород 17 с удовлетворительной точностью измеряется не только с помощью IRMS масс-спектрометрии, но и с помощью лазерных анализаторов (Aron et al., 2021; Steig et al., 2021; Davidge et al., 2022). За последние 15–20 лет появилось множество новых данных по кислороду 17 в природных водах, что требует необходимости моделировать геохимический цикл этого изотопа в ходе процессов испарения и конденсации. Совместный анализ всех четырёх основных стабильных изотопологов воды ( $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{17}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  и  $\text{HD}^{16}\text{O}$ ) позволяет более надёжно реконструировать условия в источнике влаги (в частности, разделять влияние температуры и влажности воздуха), а также более надёжно настраивать параметры кинетического фракционирования при моделировании твёрдых осадков при низкой температуре конденсации (Schoenemann, Steig, 2016).

В данной работе представлена усовершенствованная версия параметрической изотопной модели, включающая геохимический цикл кислорода 17, а также позволяющая решать не только прямую (расчёт изотопного состава осадков по заданным параметрам термодинамической траектории), но и обратную задачу (расчёт параметров траектории, которые могли привести к формированию данного изотопного состава осадков). В разделе «Методы» приводится краткое описание модели и методики измерения кислорода 17 в Лаборатории изменений климата и окружающей среды (ЛИКОС) Арктического и антарктического НИИ. В разделе «Результаты» описывается чувствительность изотопного состава осадков к различным параметрам. В разделе «Обсуждение» выполнена настройка модели с учётом новых данных об изотопном составе (в том числе по кислороду 17) водяного пара атмосферы в источнике влаги и поверхностного снега в Антарктиде, а также обсуждаются возможности и ограничения разработанной модели.

## МЕТОДЫ

**Моделирование изотопного состава водяного пара в источнике влаги.** Основы моделирования процесса формирования изотопного состава водяного пара в ходе процесса испарения с поверхности океана заложены в работе Крейга и Гордона (Craig, Gordon, 1965). Предполагается, что атмосфера над океаном состоит из нескольких слоёв. Непосредственно над поверхностью воды расположен тонкий насыщенный слой, в котором водяной пар находится в состоянии массового и изотопного равновесия с водой. Изотопный состав этого пара (концентрация молекул  $\text{HD}^{16}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  либо  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  относительно  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ )  $R_s$  связан с изотопным

составом воды  $R_m$  через равновесный коэффициент фракционирования  $\alpha_{ew}$  для системы «вода — пар» ( $\alpha_{ew} = R_m/R_s$ ). Коэффициент  $\alpha_{ew}$  зависит от температуры поверхности воды  $T_s$  и всегда  $> 1$ , т.е. концентрация тяжёлых молекул в паре ниже, чем в жидкости.

Выше расположен тонкий диффузионный слой, в котором происходит молекулярный и турбулентный перенос влаги в расположенный ещё выше перемешанный слой. Изотопный состав водяного пара  $R_{v0}$  в перемешанном слое определяется отношением потоков тяжёлых и лёгких молекул воды через диффузионный слой, которые в свою очередь задаются относительной влажностью воздуха  $h$  в перемешанном слое и коэффициентами диффузии  $D$ :

$$R_{v0} = R_m \frac{1}{\pm_{ew}} \frac{1 - k}{1 - kh}, \quad (1)$$

где  $k = 1 - \left(\frac{D'}{D}\right)^n$ . В последнем выражении ин-

декс “'” обозначает коэффициент диффузии для тяжёлых молекул, а  $n$  — параметр, который связан с ветровым режимом атмосферы и определяет соотношение турбулентной и молекулярной диффузии (он варьирует от 0 для чисто турбулентного переноса до 1 для чисто молекулярной диффузии). Значения  $k$  для кислорода 18 в условиях, характерных для современного климата Земли, могут меняться в пределах от 0.003 до 0.007 (Merlivat, Jouzel, 1979). Отношение параметров  $k$  для дейтерия и кислорода 18 обычно принимается равным 0.88 (Salamatin et al., 2004), но в действительности оно является функцией температуры и может меняться в пределах от 0.73 до 1.06 (Markle, Steig, 2022). Отношение  $k$  для кислорода 17 и кислорода 18 равно 0.518 (Barkan, Lutz, 2007). Вторая дробь в правой части уравнения (1) определяет дополнительное “кинетическое” фракционирование при испарении влаги в неравновесных условиях; при  $h$  меньше 100% она меньше 1, т.е. кинетический эффект усиливает изотопное фракционирование, и значение  $R_{v0}$  ниже, чем было бы при равновесных условиях.

Следует отметить, что  $h$  в формуле (1) не равна относительной влажности, которая инструментально измеряется в приземном слое воздуха и доступна в метеорологических таблицах. Для расчёта  $h$  следует разделить парциальное давление водяного пара в приземном слое воздуха на давление насыщения водяного пара при температуре поверхности океана. Поскольку в общем случае температура поверхности океана и приземная температура воздуха различаются, истинное значение  $h$  не равно относительной влажности приземного воздуха. Однако для достаточно больших промежутков времени эти температуры отличаются незначительно (Markle, Steig, 2022), а значит, и относительная

влажность приземного воздуха в первом приближении может использоваться в качестве  $h$ .

Формулы для расчёта равновесных коэффициентов фракционирования (которые зависят от температуры), а также значения  $D'/D$  приведены в приложении 1 (<http://cerl-aari.ru/index.php/simple-isotope-model/>).

Недостаток методики расчёта изотопного состава водяного пара по формуле (1) заключается в том, что она не учитывает поступление в район источника влаги водяного пара за счёт адвекции, испарения осадков и брызг морской воды (Risi et al., 2010). Для учёта этого фактора Salamatin et al. (2004) модифицировали расчёт коэффициента  $k$ , добавив в него «циркуляционный параметр»  $\Lambda$ :

$$k^* = k + \Lambda(1 - k). \quad (2)$$

Значения  $\Lambda$  для кислорода 18 и дейтерия составляют порядка  $10^{-2}$  и  $10^{-1}$ , и чем они выше, тем больше эффективный коэффициент фракционирования и ниже концентрация тяжёлых изотопов в водяном паре. При  $\Lambda > 0$ ,  $k^* > k$ , и, таким образом, добавление «циркуляционного параметра» дополнительно понижает значения  $R_{v0}$ .

Как правило, изотопный состав влаги выражают относительно стандарта, за который принимается средний изотопный состав морской воды SMOW (Standard Mean Ocean Water):

$$\delta = \left( \frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{SMOW}}} - 1 \right) \cdot 1000 \text{ (в промилле)}. \quad (3)$$

Отношения количества молекул  $\text{HD}^{16}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  и  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  к количеству молекул  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  в стандарте МАГАТЭ VSMOW2 составляют соответственно  $311.52 \pm 0.1$  ppm (частей на миллион),  $2005.2 \pm 0.45$  ppm и  $379.9 \pm 0.8$  ppm (Reference, 2006).

В единицах  $\delta$  уравнение (1) с учётом уравнений (2) и (3) приобретает следующий вид:

$$\delta_{v0} = (\delta_m + 1000) \frac{1}{\alpha_{ew}} \frac{1 - k^*}{1 - k^* h} - 1000. \quad (4)$$

**Моделирование изотопного состава осадков.** Вновь сформированная воздушная масса начинает охлаждаться (за счёт вертикального поднятия и смещения в более высокие широты) до тех пор, пока влага в ней не достигает насыщения. При дальнейшем охлаждении начинается конденсация, и конденсат удаляется из воздушной массы в виде осадков. При этом изменение концентрации тяжёлых молекул в водяном паре равно

$$\frac{dR_v}{R_v} = (\alpha_{ef} - 1) \frac{dN}{N}, \quad (5)$$

где  $\alpha_{ef}$  — эффективный коэффициент фракционирования, а  $N$  — количество влаги в молях.

Интегрирование уравнения (5) позволяет рассчитать концентрацию тяжёлых молекул в воздушной массе в любой точке траектории:

$$R_v = R_{v0} F^{(\alpha_{ef} - 1)}, \quad (6)$$

где  $R_{v0}$  — концентрация тяжёлых молекул в водяном паре в начале траектории, которая рассчитывается по формуле (1), а  $F$  — доля от первоначального количества влаги, оставшаяся в воздушной массе в данной точке траектории ( $F = N/N_0$ ).  $F$  является функцией разности температуры конденсации  $T_{d0}$  первой порции влаги и температуры конденсации в данной точке траектории (см. уравнение (5) в работе (Xia et al., 2023)).

Соответственно, изотопный состав осадков  $R_p$  в любой точке траектории связан с изотопным составом водяного пара через эффективный коэффициент фракционирования:

$$R_p = \alpha_{ef} R_v; \quad (7)$$

$$\delta_v = (\delta_{v0} + 1000) - 1000 \quad (8)$$

и

$$\delta_p = \alpha_{ef} (\delta_v + 1000) - 1000. \quad (9)$$

Эффективный коэффициент фракционирования для жидких осадков  $\alpha_{ef,l}$  равен (см. уравнение (4) в (Salamatin et al., 2004))

$$\alpha_{ef,l} = \frac{\alpha_{ew} (1 + L_0)}{1 + \alpha_{ew} L_0}, \quad (10)$$

где  $L_0$  — содержание жидкой воды в облаке (отношение массы жидкой воды к массе водяного пара).

Для твёрдых осадков из ледяных облаков эффективный коэффициент фракционирования  $\alpha_{ef,s}$  равен произведению равновесного коэффициента для системы «пар — лёд»  $\alpha_{es}$  и кинетического коэффициента  $\alpha_k$ , учитывающего неравновесное фракционирование при росте ледяных кристаллов:

$$\alpha_{ef,s} = \alpha_{es} \cdot \alpha_k. \quad (11)$$

В свою очередь кинетический коэффициент фракционирования определяется степенью перенасыщения водяного пара над льдом,  $S_i$ :

$$\alpha_k = \frac{S_i}{1 + \alpha_{es} (S_i - 1) \frac{D}{D'}}. \quad (12)$$

Параметр  $S_i$  задаётся с помощью весового коэффициента  $s_0$ :

$$S_i = \sigma_0 \frac{p_{ew}}{p_{ei}} + 1 - \sigma_0, \quad (13)$$

где  $p_{ew}$  и  $p_{ei}$  — давление насыщения водяного пара над водой и над льдом соответственно (формулы для расчёта зависимости давления насыщения водяного пара от температуры приведены в приложении 1 (<http://cerl-aari.ru/index.php/simple-isotope-model/>)). При  $s_0 = 0$  давление водяного пара равно давлению насыщения на контакте со льдом и  $S_i$  равно 1, а при  $s_0 = 1$  давление водяного пара равно давлению насыщения на контакте с поверхностью воды и  $S_i$  принимает максимальное значение.

В других изотопных моделях перенасыщение водяного пара задаётся как функция температуры конденсации (Markle, Steig, 2022):

$$S_i = 1 - b T_d, \quad (14)$$

где коэффициент  $b$  принимает значения в диапазоне от 0.002 до 0.006. Расчёты  $S_i$  по формулам (13) и (14) легко согласуются друг с другом через соотношение между параметрами  $b$  и  $s_0$ :  $b = 0.0111 s_0$ .

Коэффициент  $\alpha_k < 1$ , поэтому чем сильнее кинетические процессы в ледяных облаках, тем меньше эффективный коэффициент фракционирования  $\alpha_{ef-s}$ .

Формулы (11)–(13) используются и для расчёта изотопного состава “ледяных игл” («осадков из ясного неба»), составляющих большую часть годовой суммы осадков в Центральной Антарктиде (Eckaykin, 2003).

В смешанных облаках с понижением температуры постепенно уменьшается количество жидкой влаги (от  $L_0$  до 0) и растёт количество ледяных кристаллов, при этом эффективный коэффициент фракционирования меняется от  $\alpha_{ef-l}$  до  $\alpha_{ef-s}$ , а параметр  $\sigma$  растёт от 0 до  $s_0$  (см. формулу (9) в (Salamat et al., 2004)). Здесь появляется ещё один дополнительный параметр —  $v$ , который определяет, какая доля жидких капель в смешанных облаках уменьшается за счёт выпадения осадков и за счёт испарения.

Параллельно с расчётом  $\delta D$ ,  $\delta^{18}O$  и  $\delta^{17}O$  в водяном паре и осадках модель также вычисляет параметры  $dxs$  (Dansgaard, 1964) и  $^{17}O-x$ s (Meijer and Li, 1998):

$$dxs = \delta D - 8 \delta^{18}O \text{ (в промилле)} \quad (15)$$

$$^{17}O-x s = [\ln(\delta^{17}O / 1000 + 1) - 0.528 \ln(\delta^{18}O / 1000 + 1)] \cdot 10^6 \quad (16)$$

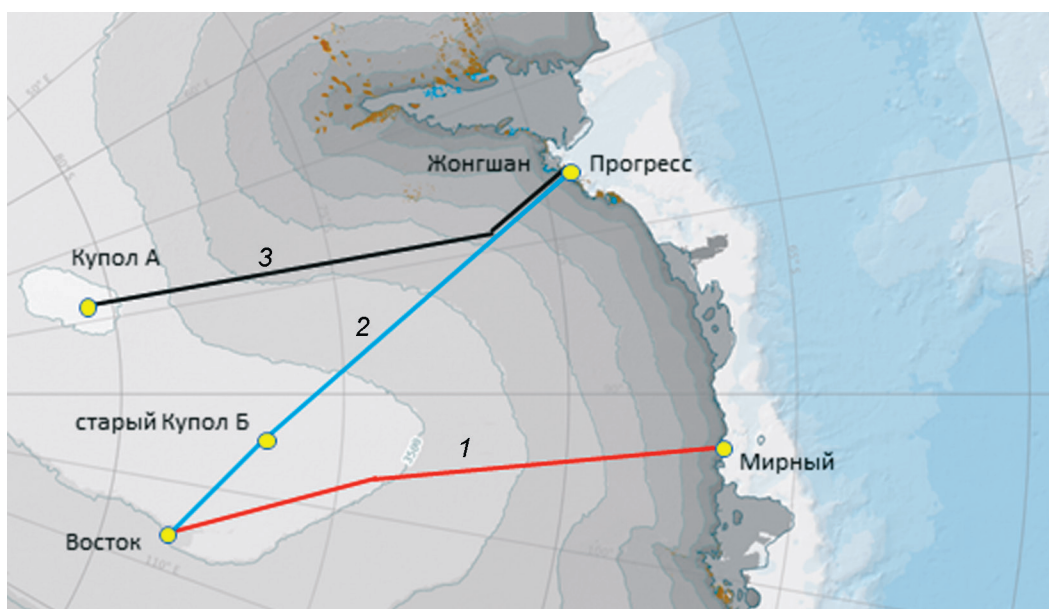
Логарифмическое выражение для расчёта  $^{17}O-x$ s выбрано исходя из того, что в логарифмической шкале зависимость между  $\delta^{18}O$  и  $\delta^{17}O$  строго линейна.

Коэффициенты 8 и 0.528 в уравнениях (15) и (16) отражают средние глобальные зависимости между  $\delta D$ ,  $\delta^{18}O$  и  $\delta^{17}O$  в атмосферных осадках, хотя локально они могут довольно сильно различаться (Aron et al., 2021).

В работе Уэмуры с соавторами (Uemura et al., 2012) отмечено, что использование  $dxs$ , рассчитанного по формуле (15), для осадков, формирующихся при низких температурах конденсации, нецелесообразно ввиду сильной зависимости этого параметра от условий осадкообразования (температуры  $T_d$  и степени перенасыщения  $S_i$ ), что затрудняет его интерпретацию в качестве характеристики условий в источнике влаги. Для решения этой проблемы авторы предложили логарифмическое определение эксцесса дейтерия,  $dln$ :

$$dln = [\ln(1 + \delta D/1000) - (-0.0285 (\ln(1 + \delta^{18}O/1000))^2 + 8.47 \ln(1 + \delta^{18}O/1000))] \times 1000 \text{ (в ‰)}. \quad (17)$$

**Решение обратной задачи.** Простые изотопные модели вычисляют изотопный состав осадков по заданным параметрам, но, как правило, перед исследователем стоит противоположная задача: по известному изотопному составу определить, при каких условиях они были сформированы (как правило, речь идёт о температуре конденсации, а иногда и об условиях в источнике влаги). Для решения этой задачи исследователь подбирает настроечные параметры модели таким образом, чтобы она наиболее точно воспроизвела изотопный состав образцов осадков. В новой программной реализации модели добавлен блок для решения обратной задачи, в котором подбор настроечных параметров автоматизирован на основе алгоритма случайного поиска Монте-Карло. Для этого задаются значения целевых показателей, в качестве которых могут выступать  $\delta^{18}O$ ,  $\delta D$ ,  $dxs$ ,  $dln$  и  $^{17}O-x$ s в осадках в конце траектории (по отдельности либо в любых сочетаниях), а также значения градиентов  $d^{18}O/T_d$ ,  $dxs/\delta^{18}O$  и  $^{17}O-x$ s/ $\delta^{18}O$  для твёрдых осадков с лёгким изотопным составом (для  $\delta^{18}O < -40\text{‰}$ ). Целевые показатели изотопного состава задаются в виде среднего значения  $\pm$  допуск (для изотопного состава) и среднего  $\pm$  процент отклонения от среднего (для градиентов). Затем на вход компьютерного приложения подаются допустимые диапазоны значений настроечных параметров. Алгоритм случайным образом выбирает значения настроечных параметров и считает изотопный состав осадков. Если значения изотопного состава в конце траектории попали в допустимый диапазон целевых показателей, то значения настроечных параметров и изотопного состава осадков выписываются в отдельный файл; если хотя бы одно из значений изотопного состава не соответствует целевым показателям, этот вариант расчёта игнорируется. Расчёты



**Рис. 1.** Расположение научных профилей в районе Земли Принцессы Елизаветы (Восточная Антарктида), вдоль которых отбирались пробы изотопного состава: 1 — профиль Мирный — Восток (Ekeykin, 2003); 2 — профиль Прогресс — Восток (эта работа); 3 — профиль Жонгшан — Купол А (Pang et al., 2015). Картографическая основа взята на сайте проекта Antarctic Digital Database (<https://www.add.scar.org/>).

**Fig. 1.** Location of scientific profiles in the Princess Elizabeth Land (East Antarctica), along which samples of isotopic composition were taken: 1 — profile Mirny-Vostok (Ekeykin, 2003); 2 — profile Progress-Vostok (this work); 3 — profile Zhongshan-Dome A (Pang et al., 2015). The cartographic basis was taken from the website of the Antarctic Digital Database project (<https://www.add.scar.org/>).

выполняются до тех пор, пока не наберётся необходимое количество искомых значений настроечных параметров.

Преимущество этого метода заключается в том, что наряду с оптимальными значениями параметров также автоматически оцениваются их статистические достоверности.

Изотопная модель, а также инструкция по её использованию доступны на сайте ЛИКОС ААНИИ: <http://cerl-aari.ru/index.php/simple-isotope-model/>.

Усовершенствованная версия компьютерного приложения разработана с помощью пакета прикладных программ MATLAB R2021b.

**Методика измерения кислорода 17 с помощью лазерного анализатора.** В этой работе для настройки изотопной модели использованы данные изотопного состава (включая кислород 17) по поверхностным образцам снега, отобраным в ходе 53-й и 55-й Российской антарктической экспедиции (январь — февраль 2007 г. и март 2010 г.) по трассе научно-логистического похода между станциями Прогресс и Восток (рис. 1).

Измерение кислорода 17 этих проб проводилось в ЛИКОС ААНИИ по разработанной нами методике (Екайкин, 2016) на лазерном анализаторе Picarro L2140-*i*. Перед началом измерений и каждые 2–3 недели в ходе измерений выполнялась

калибровка прибора с помощью рабочих стандартов SPB-2 (дистиллированная водопроводная вода Санкт-Петербурга), VOS-4 (современный снег в районе станции Восток) и VSPB-2 (смесь первых двух), изготовленных в ЛИКОС. Значения изотопного состава (включая кислород 17) каждого из этих стандартов были определены относительно стандартов МАГАТЭ VSMOW2 и SLAP2.

Для измерения кислорода 17 каждый образец снега плавится в герметично закрытой ёмкости при комнатной температуре и разливается на три виалы, которые расставляются на лотке автосэмплера в случайном порядке. В начале, в середине и в конце каждого цикла измерений ставится виала с рабочим стандартом VOS-4 (изотопный состав:  $-439,7\text{‰}$  по  $\delta\text{D}$ ,  $-56,81\text{‰}$  по  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $-30,41\text{‰}$  по  $\delta^{17}\text{O}$ ,  $\text{dxs} = 14,8\text{‰}$ ,  $^{17}\text{O-x} = 2 \pm 5$  per meg) для приведения измеренных значений  $\delta^{17}\text{O}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  к истинным. Расчёт истинных значений выполняется отдельно для кислорода 17 и 18, после чего вычисляется  $^{17}\text{O-x}$ . Все виалы (и образцы, и стандарты) измеряются по 20 раз, причём первые 5 измерений отбрасываются, и вычисляется среднее по последним 15 измерениям. За один цикл (который длится около 3 суток) удаётся таким образом измерить 5 образцов. Для каждого образца мы получаем три независимых измерения (каждое из которых, в свою очередь, получено путём осреднения 15 замеров),

которые сравниваются друг с другом. Если среднее квадратическое отклонение между значениями  $^{17}\text{O}$ -xs не превышает 8.6 per meg, по ним рассчитывается среднее значение, ошибка которого, таким образом, не превышает  $8.6 / \sqrt{3} = 5.0$  per meg. Если стандартное отклонение больше 8.6 per meg, образец отправляется на повторное измерение.

Образцы по семи пунктам, расположенным наиболее близко к побережью (севернее  $72^\circ$  ю.ш.), для которых характерен наиболее тяжёлый изотопный состав, были также повторно измерены с рабочим стандартом VSPB-2 (изотопный состав:  $-207.0\text{‰}$  по  $\delta\text{D}$ ,  $-26.70\text{‰}$  по  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $-14.23\text{‰}$  по  $\delta^{17}\text{O}$ ,  $\text{dxs} = 6.6\text{‰}$ ,  $^{17}\text{O}\text{-xs} = -40 \pm 5$  per meg).

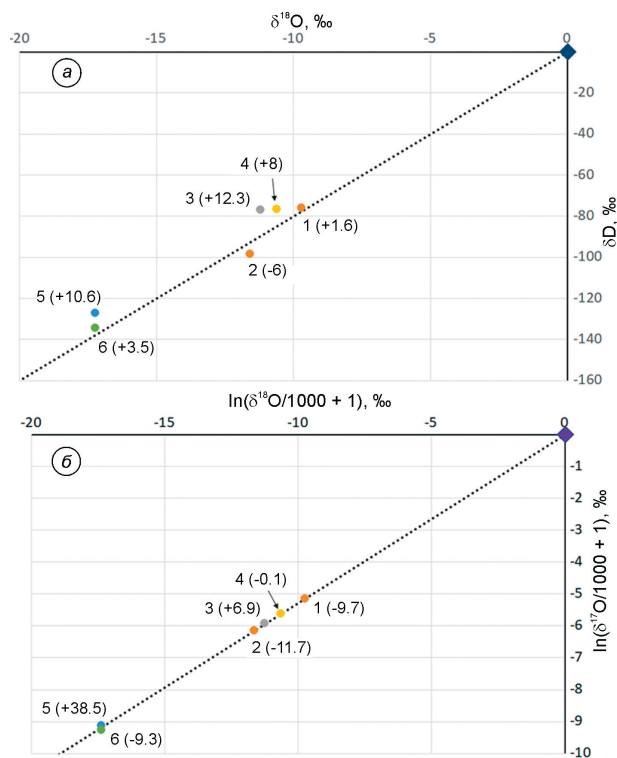
Случайная погрешность измерения изотопного состава в образцах по профилю Прогресс — Восток равна  $0.6\text{‰}$  для  $\delta\text{D}$ ,  $0.13\text{‰}$  для  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $0.06\text{‰}$  для  $\delta^{17}\text{O}$ ,  $0.5\text{‰}$  для  $\text{dxs}$  и 4.8 per meg для  $^{17}\text{O}\text{-xs}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ

В этом разделе анализируется чувствительность результатов расчётов изотопного состава осадков в Центральной Антарктиде к изменению значений настроечных параметров. Всего модель содержит 24 настроечных параметра, которые можно разделить на несколько групп: 13 параметров описывают условия в источнике влаги, 6 — параметры траектории и 5 — параметры для расчёта эффективных коэффициентов фракционирования в жидких, смешанных и ледяных облаках. Однако, как будет показано ниже, лишь 8 параметров оказывают сильное влияние на результаты расчётов, причём значения большинства из них могут быть определены на основании литературных источников и натурных наблюдений. Ещё 21 параметр модели не является настроечным, поскольку не может задаваться произвольно. Это коэффициенты уравнений для расчёта равновесных коэффициентов фракционирования, для расчёта давления насыщения водяного пара и отношения коэффициентов диффузии для тяжёлых и лёгких молекул воды. Их значения берутся из литературных источников.

**Условия в источнике влаги.** Условия в источнике влаги (температура поверхности воды  $T_s$ , относительная влажность воздуха  $h$ , изотопный состав морской воды  $\delta_m$ , коэффициенты  $k$  и  $\Lambda$  в уравнении (2)) определяют изотопный состав водяного пара  $R_{v0}$  в начале траектории. Значения  $\delta_m$  задаются отдельно для дейтерия, кислорода 18 и кислорода 17; значения  $k$  и  $\Lambda$  задаются для кислорода 18, а для дейтерия и кислорода 17 они определяются через отношения  $k_D/k_{18O}$ ,  $k_{17O}/k_{18O}$ ,  $\Lambda_D/\Lambda_{18O}$  и  $\Lambda_{17O}/\Lambda_{18O}$ .

Температура  $T_s$  влияет на изотопный состав водяного пара через  $\alpha_{ew}$  в уравнении (1): чем выше температура, тем меньше коэффициент фракционирования (см. приложение 1, <http://cerl-aari.ru/index>).



**Рис. 2.** Влияние условий в источнике влаги на изотопный состав начального водяного пара  $R_{v0}$ :

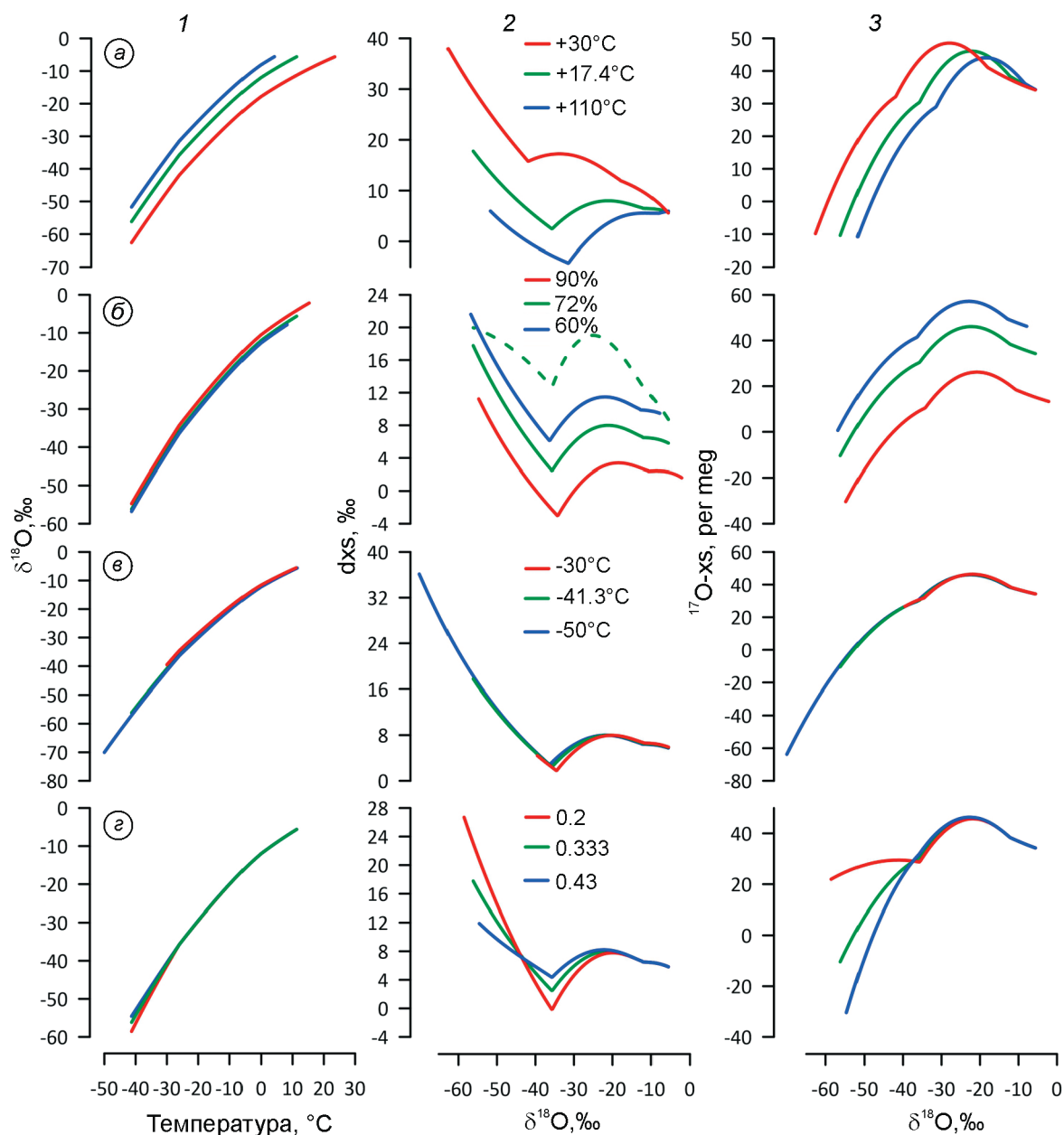
*a* — значения  $\delta\text{D}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  в водяном паре; 1 и 2 — водяной пар, сформированный в изотопном равновесии с морской водой при температуре поверхности океана  $T_s = +20^\circ\text{C}$  (1) и  $0^\circ\text{C}$  (2); 3 — водяной пар, сформированный при  $T_s = +20^\circ\text{C}$  и влажности  $h = 70\%$  (параметр  $k = 0.005$ ,  $k_D/k_{18O} = 0.88$ ,  $\Lambda = 0$ ); 4 — то же, что 3, но для  $k = 0.003$ ; 5 — то же, что 4, но для  $\Lambda = 0.02$ ,  $\Lambda_D/\Lambda_{18O} = 8$  и  $\Lambda_{17O}/\Lambda_{18O} = 0.528$ ; 6 — то же, что 5, но для  $\Lambda_D/\Lambda_{18O} = 9$ ; *b* — значения  $\ln(\delta^{17}\text{O}/1000 + 1)$  и  $\ln(\delta^{18}\text{O}/1000 + 1)$  в водяном паре; 1–5 — то же, что в рис. 2, *a*; 6 — то же, что 5, но для  $\Lambda_{17O}/\Lambda_{18O} = 0.55$ .

Пунктирными линиями обозначены линии с коэффициентом регрессии 8 (см. рис. 2, *a*) и 0.528 (см. рис. 2, *b*), проходящие через начало системы координат. Числа в скобках обозначают значения  $\text{dxs}$  (см. рис. 2, *a*) и  $^{17}\text{O}\text{-xs}$  (см. рис. 2, *b*) для точек 1–6. Ромбом показан изотопный состав воды, являвшийся источником пара во всех случаях.

**Fig. 2.** Influence of conditions in the moisture source on the isotopic composition of the initial water vapor  $R_{v0}$ :

*a* — values of  $\delta\text{D}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  in water vapor; 1 and 2 — water vapor formed in isotopic equilibrium with sea water at ocean surface temperatures  $T_s = +20^\circ\text{C}$  (1) and  $0^\circ\text{C}$  (2); 3 — water vapor formed at  $T_s = +20^\circ\text{C}$  and humidity  $h = 70\%$  (parameter  $k = 0.005$ ,  $k_D/k_{18O} = 0.88$ ,  $\Lambda = 0$ ); 4 — the same as 3, but for  $k = 0.003$ ; 5 — the same as 4, but for  $\Lambda = 0.02$ ,  $\Lambda_D/\Lambda_{18O} = 8$  and  $\Lambda_{17O}/\Lambda_{18O} = 0.528$ ; 6 — the same as 5, but for  $\Lambda_D/\Lambda_{18O} = 9$ ; *b* — values of  $\ln(\delta^{17}\text{O}/1000 + 1)$  and  $\ln(\delta^{18}\text{O}/1000 + 1)$  in water vapor; 1–5 — the same as in Fig. 2, *a*; 6 — the same as 5, but for  $\Lambda_{17O}/\Lambda_{18O} = 0.55$ .

The dotted lines indicate lines with a regression coefficient of 8 (Fig 2, *a*) and 0.528 (Fig 2, *b*) passing through the origin of the coordinate system. The numbers in brackets indicate the values of  $\text{dxs}$  (Fig 2, *a*) and  $^{17}\text{O}\text{-xs}$  (Fig 2, *b*) for points 1–6. The diamond shows the isotopic composition of water, which was the source of the vapor in all cases.



**Рис. 3.** Изменение изотопного состава осадков вдоль траектории по данным модели.

Диаграммы в столбце 1 показывают зависимость  $\delta^{18}\text{O}$  от температуры конденсации; диаграммы в столбце 2 — зависимость  $\text{dxs}$  от  $\delta^{18}\text{O}$ ; диаграммы в столбце 3 — зависимость  $^{17}\text{O-x}$ s от  $\delta^{18}\text{O}$ .

*a–г* — влияние различных факторов на изотопный состав: *a* — температуры поверхности моря, *б* — относительной влажности воздуха в источнике влаги, *в* — температуры конденсации в конце траектории, *г* — параметра  $s_0$ , контролирующего степень перенасыщения водяного пара надо льдом при формировании смешанных и твёрдых осадков. Пунктирной линией на рис. 3, *б* показано распределение значений  $\text{dln}$  вдоль траектории для относительной влажности 72%.

**Fig. 3.** Change in the isotopic composition of precipitation along the trajectory according to the model data.

The diagrams in column 1 show the dependence of  $\delta^{18}\text{O}$  on the condensation temperature; the diagrams in the column 2 — dependence of  $\text{dxs}$  on  $\delta^{18}\text{O}$ ; the diagrams in the column 3 shows the dependence of  $^{17}\text{O-x}$ s on  $\delta^{18}\text{O}$ . *a–г* — the influence of various factors on the isotopic composition: *a* — of sea surface temperature, *б* — of relative air humidity in the moisture source, *в* — of condensation temperature at the end of the trajectory and *г* — of parameter  $s_0$ , which controls the degree of supersaturation of water vapor above the ice during the formation of mixed and solid precipitation.

The dotted line in Fig. 3, *б* shows the distribution of  $\text{dln}$  along the trajectory for the relative humidity 72%.

php/simple-isotope-model/), тем тяжелее значения  $\delta_{v0}$  (см. рис. 2). Чем ниже относительная влажность  $h$ , тем сильнее эффективное фракционирование при испарении воды и тем легче изотопный состав водяного пара. Кроме того, кинетический эффект относительно сильнее для кислорода 18, чем для дейтерия, поэтому коэффициент регрессии линии, соединяющей воду и формирующийся из неё водяной пар на диаграмме  $\delta D$  vs  $\delta^{18}O$ , меньше 8, за счёт чего значение  $dxs$  в паре  $< 0$  (см. рис. 2, а). На значения  $dxs$  также влияет температура: чем ниже  $T_s$ , тем выше отношение  $(\alpha_{ew} - 1)_{\text{дейтерий}} / (\alpha_{ew} - 1)_{\text{кислород 18}}$  и тем ниже  $dxs$ . Значения  $k$  довольно слабо влияют на кинетический эффект в диапазоне 0.003–0.007, тогда как влияние  $\Lambda$  на изотопный состав водяного пара очень сильно (см. рис. 2, а). Соответственно, отношение  $\Lambda_D/\Lambda_{18O}$  (которое по определению должно быть близко к 8 (см. таблицу; Salamatin et al., 2004)), сильно влияет на величину  $dxs$  водяного пара.

В отличие от  $dxs$  «эксцесс кислорода 17» ( $^{17}O$ -xs) очень слабо зависит от температуры, поскольку равновесные коэффициенты фракционирования для кислорода 17 и кислорода 18 связаны соотношением  $\alpha_{e17O} = \alpha_{e18O}^{0.529}$  (Barkan, Lutz, 2005). Кинетическое фракционирование для кислорода 18 интенсивнее, чем для кислорода 17 ( $\ln(\alpha_{ef17O})/\ln(\alpha_{ef18O}) < 0.528$ ), поэтому при  $h < 100\%$  значения  $^{17}O$ -xs в водяном паре выше, чем в воде. Влияние коэффициента  $k$  на  $^{17}O$ -xs незначительно, а значения  $\Lambda$  и  $\Lambda_{17O}/\Lambda_{18O}$ , наоборот, очень сильно влияют на «эксцесс кислорода 17» (см. рис. 2, б).

Условия в источнике влаги определяют изотопный состав водяного пара в начале траектории и, как следствие, изотопный состав осадков вдоль всей траектории (рис. 3, а–б). Кроме того,  $T_s$  (при фиксированной температуре конденсации  $T_d$  в конце траектории) определяет разность температур в начале и конце траектории, а значит, и степень изотопного истощения  $F$  (см. уравнение (8): чем выше  $T_s$ , тем ниже изотопный состав осадков (см. рис. 3, а)).

Влажность воздуха также влияет на то, как быстро наступит конденсация первой порции влаги, т.е. насколько  $T_{d0}$  будет ниже  $T_s$ .

Важно отметить, что изменение изотопного состава водяного пара в источнике влаги не приводит к параллельному сдвигу изотопного состава осадков вдоль всей траектории (см. рис. 3, а). Действительно, как следует из уравнения (8), изменение изотопного состава пара  $\delta_v$  в любой точке траектории всегда меньше, чем изменение  $\delta_{v0}$ , поскольку  $F^{(\alpha_{ef}-1)} < 1$ . Например, при изменении  $\delta_{v0}$  на 1‰ по  $\delta D$ , по  $\delta^{18}O$  и по  $\delta^{17}O$  изотопный состав осадков в Центральной Антарктиде изменится соответственно на 0.65‰ по  $\delta D$ , на 0.96‰ по  $\delta^{18}O$  и на 0.978‰ по  $\delta^{17}O$ . Более того, даже если изотопный состав  $\delta_{v0}$  меняется таким образом, что его  $dxs$  остаётся неизменным (например,

$\delta^{18}O$  изменилась на 1‰, а  $\delta D$  на 8‰),  $dxs$  в осадках изменится на  $8 \cdot (0.65-0.96) \sim -2.5\%$ . Что касается  $^{17}O$ -xs, то если его значение не меняется в водяном паре, то и в осадках оно остаётся неизменным.

Аналогичным образом при изменении изотопного состава морской воды  $\delta_m$  изотопный состав осадков  $\delta_p$  меняется на меньшую величину, а  $dxs$  в осадках не остаётся постоянным даже в том случае, когда  $dxs$  морской воды остаётся неизменным.

Как показывает выполненный выше анализ, значение  $dxs$  в водяном паре в начале траектории зависит как от температуры поверхности моря, так и от относительной влажности воздуха, тогда как  $^{17}O$ -xs практически не чувствителен к изменениям температуры. Это даёт возможность независимо реконструировать  $T_s$  и  $h$  в том случае, если доступны данные по концентрации всех трёх тяжёлых изотопов ( $\delta D$ ,  $\delta^{18}O$  и  $\delta^{17}O$ ) (Верес и др., 2018). Во многих случаях доступны лишь данные по  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$  (и  $dxs$ ), что приводит к необходимости задавать относительную влажность в источнике влаги как функцию температуры воздуха:

$$h = T_s \beta T + h_0, \quad (18)$$

где  $\beta T$  и  $h_0$  — два дополнительных настроечных параметра.

В нашей модели имеется возможность выбора влажности как независимого параметра либо как функции температуры по уравнению (18).

**Изотопное фракционирование при образовании жидких, смешанных и твёрдых осадков.** После формирования водяного пара в источнике влаги воздушная масса начинает подниматься и смещаться к высоким широтам, за счёт чего понижается её температура. В какой-то момент водяной пар достигает насыщения, и начинается конденсация, причём жидкая влага остаётся в облаке. Когда отношение массы жидкой влаги к массе водяного пара достигает значения  $L_0$ , новые порции влаги начинают покидать воздушную массу в виде осадков. Поскольку отношение  $(\alpha_{ef} - 1)_{\text{дейтерий}} / (\alpha_{ef} - 1)_{\text{кислород 18}}$  близко к 8, изотопный состав осадков ложится на линию с коэффициентом регрессии около 8. При этом, как следует из определения  $dxs$  (уравнение (15)), его значения меняются слабо, поэтому часто считают, что “эксцесс дейтерия не меняется в ходе равновесного фракционирования и, таким образом, он используется как характеристика условий в источнике влаги”.

Это не вполне точное допущение по нескольким причинам.

Во-первых, отношение  $(\alpha_{ef} - 1)_{\text{дейтерий}} / (\alpha_{ef} - 1)_{\text{кислород 18}}$  отличается от 8, и коэффициент регрессии зависимости  $\delta D$  от  $\delta^{18}O$  не равен строго 8.

Во-вторых, коэффициент линии регрессии между  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$  на заключительной стадии

дистилляции ( $F < 0.2$ ) существенно меньше 8. Поэтому при очень низких температурах конденсации значения  $dxs$  в условиях равновесного фракционирования сильно росли бы. Кинетические эффекты при образовании твёрдых осадков приводят к понижению эксцесса дейтерия (см. рис. 3, з), и наблюдаемые значения  $dxs$  представляют результат сложения равновесных и кинетических процессов.

Сказанное выше справедливо и для  $^{17}\text{O}$ -xs с той разницей, что зависимость между  $\delta^{17}\text{O}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  в логарифмической шкале строго линейна, поэтому  $^{17}\text{O}$ -xs в осадках слабо меняется в ходе процесса дистилляции. Аналогично эксцессу дейтерия значения  $^{17}\text{O}$ -xs также должны расти при  $F < 0.2$ , а наблюдаемое на рис. 3 снижение значений в конце траектории связано с кинетическими процессами при образовании твёрдых осадков (см. рис. 3, з).

Параметр  $L_0$  в пределах своих возможных значений (0–0.2) слабо влияет на изотопный состав и  $dxs$  в конце траектории, но довольно сильно на  $^{17}\text{O}$ -xs: повышение  $L_0$  с 0 до 0.2 понижает  $^{17}\text{O}$ -xs на 10 per meg.

Результаты расчётов практически не чувствительны к изменению величины параметра  $v$  (который определяет, какая доля жидких капель в смешанных облаках уменьшается за счёт выпадения осадков и за счёт испарения), поэтому его можно зафиксировать на значении 0.5. Параметр  $s_0$  определяет интенсивность кинетических процессов в смешанных и ледяных облаках, поэтому он очень сильно влияет на изотопный состав осадков (см. рис. 3, з): чем выше  $s_0$ , тем ниже эффективный коэффициент фракционирования (см. уравнения (12) и (13)), тем выше изотопный состав осадков, но при этом ниже значения  $dxs$  и  $^{17}\text{O}$ -xs.

Ещё два параметра,  $T_w$  и  $T_i$ , определяют температуру перехода от соответственно жидких к смешанным и от смешанных к твёрдым осадкам. В своих наиболее вероятных пределах, между 0 и  $-5^\circ\text{C}$  (Ciais, Jouzel, 1994; Xia et al., 2023)  $T_w$  слабо влияет на изотопный состав осадков. Изменение  $T_i$  меняет форму зависимостей  $dxs(\delta^{18}\text{O})$  и  $^{17}\text{O}$ -xs( $\delta^{18}\text{O}$ ): чем выше  $T_i$ , тем раньше происходит перегиб этих кривых при переходе от смешанных к твёрдым осадкам, тем выше итоговые значения  $dxs$  и  $^{17}\text{O}$ -xs в конце траектории (см. приложение 2, <http://cerl-aari.ru/index.php/simple-isotope-model/>).

**Коэффициенты фракционирования и диффузии.** Коэффициенты  $\alpha_e$  и  $D'/D$  не могут задаваться произвольно, и в этом смысле не являются настроечными параметрами, но в литературе существуют различные оценки значений этих величин (см. приложение 1, <http://cerl-aari.ru/index.php/simple-isotope-model/>).

В частности, в литературе используются разные температурные зависимости равновесных коэффициентов фракционирования для системы

«пар — лёд» ( $\alpha_{e,s}$ ), по Мерлива и Ниф (Merlivat Nief, 1967) и по Эллехой и др. (Ellehoj et al., 2013). Различие значений  $\alpha_{e,s}$ , по этим двум источникам, растёт по мере снижения температуры конденсации, достигая порядка 5% при  $T_d \sim -50^\circ\text{C}$ .

За счёт этого значения  $\delta^{18}\text{O}$  в осадках в конце траектории при использовании коэффициентов фракционирования по (Ellehoj et al., 2013) чуть выше, значения  $dxs$  существенно ниже, а  $^{17}\text{O}$ -xs немного выше, чем по данным (Merlivat, Nief, 1967) (см. приложение 2, <http://cerl-aari.ru/index.php/simple-isotope-model/>).

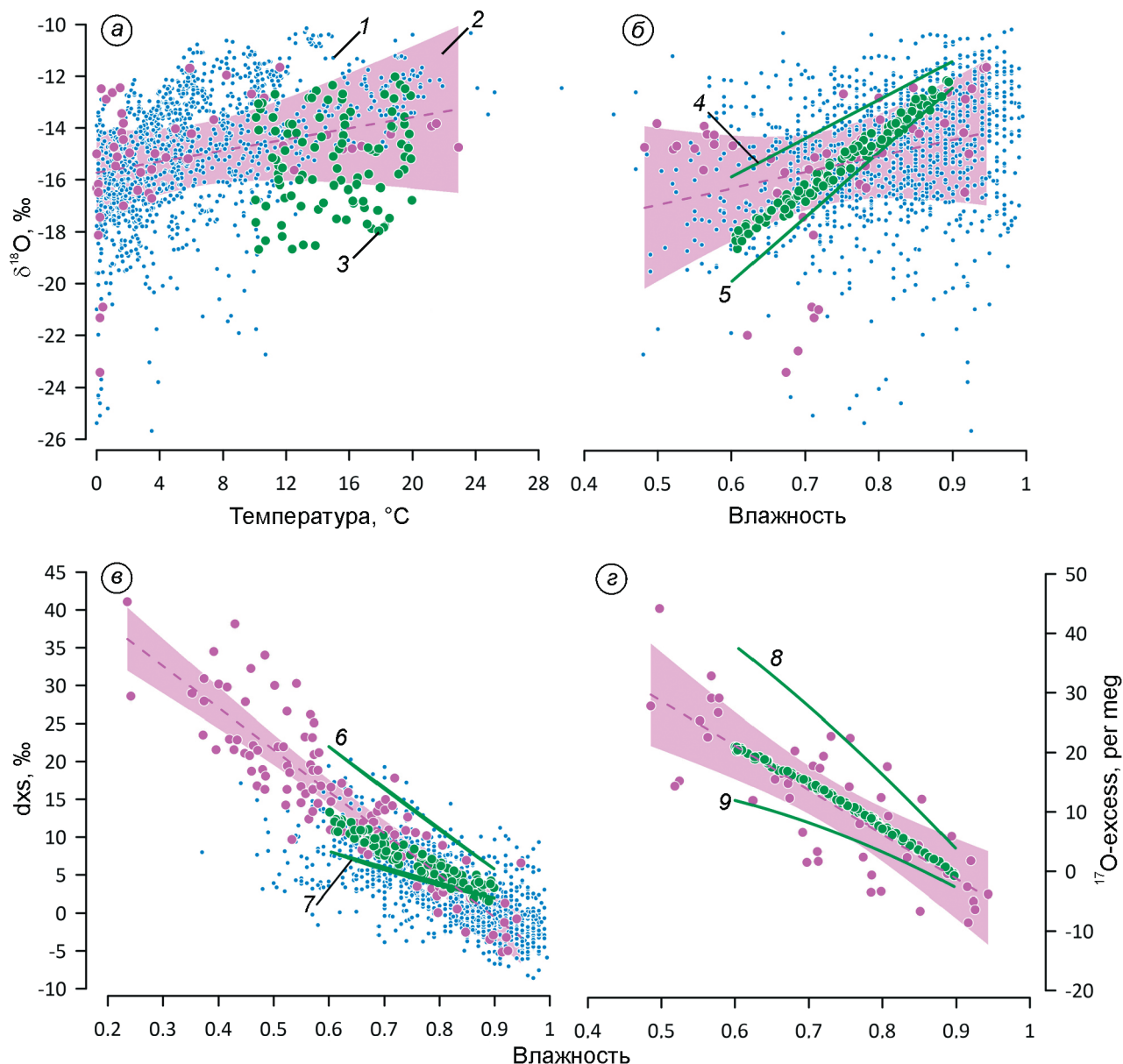
Для значений  $D'/D$  существует несколько различных оценок (см. приложение 1, <http://cerl-aari.ru/index.php/simple-isotope-model/>), но чаще всего используются данные Мерлива (Merlivat, Nief, 1967) и Каппа и др. (Cappa et al., 2003):  $D'/D = 0.9723$  для  $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}$  и 0.9755 для  $\text{HD}^{16}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}$  по (Merlivat, 1967) и 0.9691 для  $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}$  и 0.9839 для  $\text{HD}^{16}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}$  по (Cappa et al., 2003).  $D'/D$  для  $\text{H}_2^{17}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}$  во всех случаях рассчитывается как  $D'/D$  для  $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}$  в степени 0.518.

Различия коэффициентов диффузии приводят, во-первых, к небольшим различиям в оценке изотопного состава водяного пара в источнике влаги (см. уравнение (1)), а во-вторых, к разным значениям кинетического эффекта фракционирования для смешанных и твёрдых осадков (уравнение (12)). В частности, изотопный состав осадков в конце траектории оказывается чуть ниже, а  $dxs$  и  $^{17}\text{O}$ -xs выше по данным Каппа и др. (Cappa et al., 2003), чем по данным Мерлива (Merlivat, 1967).

Различия в оценках коэффициентов фракционирования и диффузии почти не влияют на результаты расчётов изотопного состава осадков для жидких и смешанных осадков и играют заметную роль лишь при моделировании твёрдых осадков при низких температурах конденсации. При поиске оптимальных значений настроечных параметров целесообразно попробовать различные комбинации  $\alpha_{e,s}$  и  $D'/D$  для поиска наилучшего соответствия между натурными данными и модельными расчётами.

## ОБСУЖДЕНИЕ

Основная проблема моделирования изотопного состава осадков с помощью многопараметрических моделей заключается в том, что одну и ту же величину  $d_p$  можно получить при различных сочетаниях разных значений входных параметров. Например, понижение температуры в источнике влаги можно скомпенсировать повышением значения «циркуляционного параметра» и т.д. Отчасти эта проблема решается с помощью использования данных об изотопных значениях второго порядка ( $dxs$  и  $^{17}\text{O}$ -xs), что снижает допустимый диапазон значений входных параметров, но тем не менее



**Рис. 4.** Изотопный состав водяного пара над океаном:

*a* — изотопный состав ( $\delta^{18}\text{O}$ ) водяного пара как функция температуры поверхности океана (для температур выше  $0^\circ\text{C}$ ); *б* — изотопный состав ( $\delta^{18}\text{O}$ ) водяного пара как функция влажности воздуха (для влажности меньше 100%); *в* —  $\text{dxs}$  водяного пара как функция влажности воздуха (для влажности меньше 100%); *г* —  $^{17}\text{O}$ -xs водяного пара как функция влажности воздуха (для влажности меньше 100%).

1 — данные экспедиции ACE (Thurnherr et al., 2020); 2 — данные Uemura et al. (2010) и Xia et al. (2023); 3 — результаты моделирования изотопного состава водяного пара для диапазона температур  $10\text{--}20^\circ\text{C}$  и влажности  $60\text{--}90\%$ , при этом значение  $\Lambda_{180} = 0.016$ ,  $\Lambda_D/\Lambda_{180} = 8.3$ ,  $\Lambda_{170}/\Lambda_{180} = 0.5306$ . Линиями 4 и 5 на рис. 4, *б* показаны результаты моделирования для  $\Lambda_{180} = 0.01$  и  $0.02$ ; линиями 6 и 7 на рис. 4, *в* показаны результаты моделирования для  $\Lambda_D/\Lambda_{180} = 8$  и  $9$ ; линиями 8 и 9 на рис. 4, *г* показаны результаты моделирования для  $\Lambda_{170}/\Lambda_{180} = 0.528$  и  $0.532$ . Пунктирными линиями показаны линейные аппроксимационные функции, а заливкой их 99% доверительные интервалы.

**Fig. 4.** Isotopic composition of water vapor over the ocean:

*a* — isotopic composition ( $\delta^{18}\text{O}$ ) of water vapor as a function of ocean surface temperature (for temperatures above  $0^\circ\text{C}$ ); *б* — isotopic composition ( $\delta^{18}\text{O}$ ) of water vapor as a function of air humidity (for humidity less than 100%); *в* —  $\text{dxs}$  of water vapor as a function of air humidity (for humidity less than 100%); *г* —  $^{17}\text{O}$ -xs of water vapor as a function of air humidity (for humidity less than 100%). 1 — data from the ACE expedition (Thurnherr et al., 2020); 2 — data from Uemura et al. (2010) and Xia et al. (2023); 3 — the results of modeling the isotopic composition of water vapor for the temperature range  $10\text{--}20^\circ\text{C}$  and humidity  $60\text{--}90\%$ , with the value  $\Lambda_{180} = 0.016$ ,  $\Lambda_D/\Lambda_{180} = 8.3$ ,  $\Lambda_{170}/\Lambda_{180} = 0.5306$ . Lines 4 and 5 in Figure 4, *б* shows the simulation results for  $\Lambda_{180} = 0.01$  and  $0.02$ ; lines 6 and 7 in Fig. 4, *в* shows the simulation results for  $\Lambda_D/\Lambda_{180} = 8$  and  $9$ ; lines 8 and 9 in Fig. 4, *г* shows the simulation results for  $\Lambda_{170}/\Lambda_{180} = 0.528$  and  $0.532$ . Dashed lines show linear approximation functions, and their 99% confidence intervals are filled.

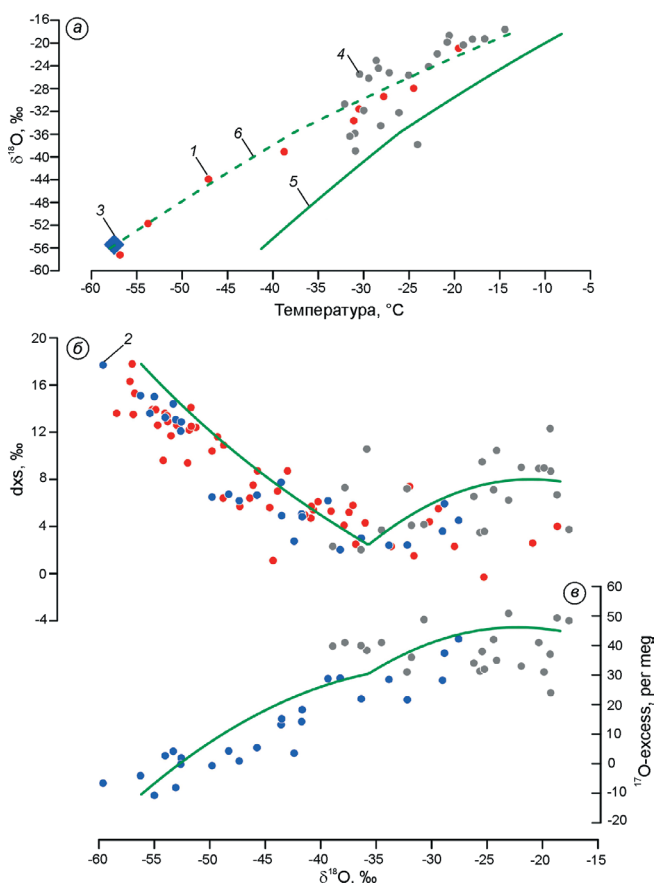
для надёжной настройки модели требуются независимые данные об условиях в источнике влаги и (если моделируются твёрдые осадки в условиях Центральной Антарктиды) о пространственном распределении изотопного состава снега при движении от побережья Антарктиды к её континентальным районам.

**Изотопный состав водяного пара в источнике влаги.** Источником водяного пара для осадков, выпадающих в районе станции Восток (Центральная Антарктида), является участок Индийского океана, ограниченный приблизительно  $35^\circ$  и  $50^\circ$  ю.ш. (Sodemann, Stohl, 2009; Markle, Steig, 2022) с характерными значениями температуры поверхности моря  $+10$ – $20^\circ\text{C}$  и относительной влажностью воздуха  $70$ – $90\%$  (Srivastava et al., 2007; Thurnherr et al., 2020). Изотопный состав поверхностных вод в этом секторе Мирового океана характеризуется значениями  $-0.13 \pm 0.28\text{‰}$  для  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $-1.3 \pm 2.7\text{‰}$  для  $\delta\text{D}$  и  $-0.3 \pm 1.0\text{‰}$  для  $\text{dxs}$  (Srivastava et al., 2007). Значение  $^{17}\text{O}$ -xs в морской воде близко к SMOW, в котором оно по определению равно 0 per meg. Соответственно, в данной модели значение  $\delta_m$  принимается равным 0 для всех изотопных параметров.

Как отмечено в разделе 3.1, наибольшее влияние на изотопный состав водяного пара оказывает «циркуляционный параметр»  $\Lambda$ . Значение этого параметра определяется путём настройки модели таким образом, чтобы она воспроизводила изотопный состав водяного пара, а также зависимости  $\text{dxs}$  от  $\delta^{18}\text{O}$  и  $^{17}\text{O}$ -xs от  $\delta^{18}\text{O}$  (рис. 4). Данные по изотопному составу водяного пара взяты из работ Уэмура и др. (Uemura et al., 2010), Тёрнхер и др. (Thurnherr et al., 2020) и Ксиа и др. (Xia et al., 2023).

На рис. 4 показаны значения изотопного состава водяного пара для всего Мирового океана, включая тропические и экваториальные широты (из массива данных были исключены точки, в которых температура была ниже  $0^\circ\text{C}$  и/или влажность больше  $100\%$ ). Наша модель хорошо воспроизводит  $\delta^{18}\text{O}$  водяного пара в интервалах температуры  $10$ – $20^\circ\text{C}$  и влажности  $60$ – $90\%$  при условии, что  $\Lambda_{180}$  находится в пределах  $0.01$ – $0.02$ , а  $k_{180}$  берётся равным  $0.005$  (см. рис. 4, б). При этом необходимо отметить, что изотопный состав водяного пара сильнее зависит от влажности воздуха, чем от температуры. Наилучшее совпадение модельных расчётов с натурными данными в диапазоне влажности  $70$ – $90\%$  достигается при  $\Lambda_{180}$  равном  $0.016$ .

Для определения отношения  $\Lambda_{\text{D}}/\Lambda_{180}$  использованы данные о зависимости  $\text{dxs}$  от  $\delta^{18}\text{O}$ . Зависимость воспроизводится при значениях  $\Lambda_{\text{D}}/\Lambda_{180}$  в диапазоне от 8 до 9, а наилучшее совпадение достигается при  $\Lambda_{\text{D}}/\Lambda_{180}$  равном 8.3. Отношение  $\Lambda_{170}/\Lambda_{180}$  определяется по зависимости  $^{17}\text{O}$ -xs от  $\delta^{18}\text{O}$ : допустимые значения  $\Lambda_{170}/\Lambda_{180}$  находятся в интервале  $0.528$ – $0.532$ , а наилучшее совпадение достигается при  $\Lambda_{170}/\Lambda_{180}$  равном  $0.5306$ .



**Рис. 5.** Распределение изотопного состава поверхностного снега в районе Земли Принцессы Елизаветы (Восточная Антарктида) при движении от побережья к центру материка:

*a* — зависимость изотопного состава ( $\delta^{18}\text{O}$ ) от температуры воздуха; *б* и *в* — зависимости  $\text{dxs}$  (*б*) и  $^{17}\text{O}$ -xs (*в*) от  $\delta^{18}\text{O}$ .

1 — данные по профилю Мирный — Восток (см. рис. 1) (Ekaykin, 2003); 2 — профиль Прогресс — Восток (эта работа); 3 — пункт Старый Купол Б (Jouzel et al., 1995); 4 — профиль Жонгшан — Купол А в той части, где он совпадает с профилем Прогресс — Восток (Pang et al., 2015); 5 — результаты изотопного моделирования. На рис. 5, *a* изотопный состав снега построен относительно приземной температуры  $T_g$ , а результаты моделирования (5) — относительно температуры конденсации  $T_d$ . Линией 6 показаны модельные значения  $T_d$ , приведённые к значениям  $T_g$  по уравнению  $T_g = T_d / 0.75 - 3$ .

**Fig. 5.** The distribution of the isotopic composition of surface snow in the area of Princess Elizabeth Land (East Antarctica) when moving from the coast to the central parts of the continent: *a* — dependence of the isotopic composition ( $\delta^{18}\text{O}$ ) on air temperature; *б* and *в* — dependences of  $\text{dxs}$  (*б*) and  $^{17}\text{O}$ -xs (*в*) on  $\delta^{18}\text{O}$ .

1 — the Mirny-Vostok traverse (see Fig. 1) (Ekaykin, 2003); 2 — Progress-Vostok profile (this work); 3 — point Old Dome B (Jouzel et al., 1995); 4 — Zhongshan-Dome A profile in the part where it coincides with the Progress-Vostok profile (Pang et al., 2015); 5 — the results of isotope modeling. In Fig. 5, *a*, the isotopic composition of snow is plotted against the surface temperature  $T_g$ , and the modeling results (5) are plotted relative to the condensation temperature  $T_d$ . Line 6 shows the model  $T_d$  values reduced to  $T_g$  values according to the equation  $T_g = T_d / 0.75 - 3$ .

Данные о влажности воздуха и температуре, приведённые в указанных выше работах, позволили также определить коэффициенты уравнения (18):  $\beta T$  находится в диапазоне от  $-0.004$  до  $-0.006$ , а  $h_0$  равно  $0.85$  (в модели влажность указывается в долях единицы, т.е.  $0.85$  соответствует  $85\%$ ).

Как отмечено в разделе 2.1,  $h$  в изотопной модели в общем случае не равно относительной влажности воздуха, измеряемой над поверхностью океана, но, поскольку осреднённая за большой период времени приземная температура воздуха равна температуре поверхности океана (Markle, Steig, 2022), доступные в метеотаблицах данные о влажности воздуха могут быть использованы в качестве аппроксимации  $h$ .

**Изотопный состав поверхностного снега в районе Земли Принцессы Елизаветы (Восточная Антарктида).** На рис. 5 показаны данные о распределении изотопного состава поверхностного снега вдоль меридиональных профилей между станциями Восток и Мирный (по данным Екайкин, 2003), Прогресс и Восток (Jouzel et al., 1995 и настоящая работа), а также вдоль трассы между китайскими станциями Жонгшан и Куньлунь в той части, в которой она совпадает с трассой Прогресс — Восток (Pang et al., 2015). Прежде всего следует отметить, что соотношение между изотопным составом и температурой, а также между  $dxs$ ,  $^{17}O\text{-}xs$  и  $\delta^{18}O$  совпадает для обоих профилей. Также важным результатом служит совпадение значений  $^{17}O\text{-}xs$  по нашим данным и по данным (Pang et al., 2015), что подтверждает надёжность результатов измерения этого параметра в ЛИКОС ААНИИ.

Эти данные были использованы для того, чтобы определить значения параметра  $s_0$ , а также температуры конденсации  $T_d$  в районе станции Восток. Прежде всего были проверены параметры настройки, приведённые в работе (Salamatin et al., 2004). Выяснилось, что при  $s_0 = 0.43$  модель выдаёт слишком низкое значение  $^{17}O\text{-}xs$  в осадках станции Восток, что приводит к необходимости снизить значение  $s_0$  и соответствующим образом скорректировать другие настроечные параметры. Эта задача была решена в несколько этапов.

Во-первых, были определены значения температуры и влажности в источнике влаги, а также “циркуляционных параметров” таким образом, чтобы модель воспроизводила не только изотопный состав водяного пара над океаном, но и изотопный состав осадков на побережье Антарктиды, где температурные условия приблизительно соответствуют началу области смешанных осадков (см. рис. 5):  $\delta^{18}O \approx -18\text{‰}$ ,  $dxs \approx +8\text{‰}$  и  $^{17}O\text{-}xs \approx +40$  per meg.

Во-вторых, температура перехода от смешанных к твёрдым осадкам была зафиксирована на значении  $-26^\circ\text{C}$  таким образом, чтобы модель воспроизводила хорошо заметный перегиб на

зависимости  $dxs$  от  $\delta^{18}O$  при значении  $\delta^{18}O$  около  $-35\text{‰}$ . В природе жидкая влага может наблюдаться в облаках вплоть до температуры  $-37^\circ\text{C}$  (Westbrook, Illingworth, 2011), и в разных моделях используются значения от  $-20$  до  $-40^\circ\text{C}$  (Xia et al., 2023).

В-третьих, был задействован модуль решения обратной задачи, с помощью которого удалось определить значения  $s_0$  и  $T_d$  в конце траектории для следующих значений целевых показателей (изотопного состава снега в районе станции Восток):  $\delta D = -440 \pm 10\text{‰}$ ,  $dxs = 16 \pm 5\text{‰}$  и  $^{17}O\text{-}xs = -6 \pm 5$  per meg.

Оптимальные значения настроечных параметров приведены в таблице. В целом значения параметров близки тем, которые были найдены в работе (Salamatin et al., 2004). Наибольшее различие — в значении параметра  $s_0$ , которое существенно ниже, чем у Саламатина с соавторами, но близко к среднему значению диапазона, который можно встретить в литературе (между  $0.2$  и  $0.5$ ).

Результаты моделирования с использованием указанных в таблице значений приведены на рис. 5. Следует отметить, что модель считает температуру конденсации, тогда как для профилей Мирный — Восток и Прогресс — Восток доступны лишь данные о средней годовой температуре воздуха, приближённо оценённой по температуре фирна на глубине затухания сезонных колебаний ( $10$  м),  $T_g$ . В Антарктиде соотношение между  $T_d$  и  $T_g$  при движении от побережья материка к его центру в первом приближении описывается уравнением  $T_g = a / (0.75 - b)$ , где  $a$  равно  $0.5\text{--}1$  (Masson-Delmotte et al., 2008). В нашем случае наилучшее соответствие между результатами моделирования и натурными данными достигается при соотношении  $T_g = T_d / (0.75 - 3)$ .

Температура конденсации на станции Восток по результатам моделирования ( $-41.3^\circ\text{C}$ ) близка той, которая получена по данным аэрологических наблюдений (Екайкин, 2003),  $-39 \pm 3^\circ\text{C}$ .

Используемый подход к настройке модели связан с двумя допущениями. Первое допущение предполагает, что прибрежные и внутриконтинентальные районы Антарктиды имеют один и тот же источник влаги. В действительности это может быть не так: прибрежные районы получают её из близкорасположенных холодных частей Южного океана, а Центральная Антарктида — из более далёких и тёплых низкоширотных вод (Markle, Steig, 2022). Таким образом, все точки изотопного состава не обязательно должны располагаться на одной траектории (см. рис. 5). С этим допущением приходится мириться, поскольку без данных о пространственном распределении изотопного состава настройка модели была бы невозможна.

Ещё одним допущением при настройке модели для расчёта изотопного состава твёрдых осадков

**Таблица.** Оптимальные значения настроечных параметров для моделирования изотопного состава осадков в районе станции Восток (Центральная Антарктида)

| Параметр   | $T_s$     | $h$     | $k_{18O}$                                          | $\delta_m$                                            | $\Lambda_{18O}$                                                            | $\alpha_{es}$                         | $S$     | $E$    | $\gamma$                         |
|------------|-----------|---------|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|---------|--------|----------------------------------|
| Значение   | 17.4°C    | 72%     | 0.005                                              | 0‰                                                    | 0.016                                                                      | по<br>(Merlivat<br>and Nief,<br>1967) | 6000 км | 4300 м | $-2 \cdot 10^{-5}$               |
| Примечание |           |         | $k_D/k_{18O} = 0.88,$<br>$k_{17O}/k_{18O} = 0.518$ | Для $\delta D,$<br>$\delta^{18}O$<br>и $\delta^{17}O$ | $\Lambda_D/\Lambda_{18O} = 8.6,$<br>$\Lambda_{17O}/\Lambda_{18O} = 0.5284$ |                                       |         |        |                                  |
| Параметр   | $\beta_E$ | $T_d$   | $p_{sl}$                                           | $L_0$                                                 | $v$                                                                        | $\sigma_0$                            | $T_w$   | $T_i$  | $D'/D$                           |
| Значение   | 7°C/км    | -41.3°C | 0.1 МПа                                            | 0.01                                                  | 0.5                                                                        | 0.33                                  | -0.4°C  | -26°C  | по<br>(Carra<br>et al.,<br>2003) |
| Примечание |           |         |                                                    |                                                       |                                                                            |                                       |         |        |                                  |

$T_s$  — температура поверхности океана в источнике влаги;  $h$  — относительная влажность воздуха в источнике влаги;  $k$  — кинетический фактор при испарении влаги с поверхности океана;  $d_m$  — изотопный состав морской воды;  $\Lambda_{18O}$  — “циркуляционный параметр”;  $\alpha_{es}$  — равновесный коэффициент фракционирования в системе “водяной пар — лёд”;  $S$  — длина траектории;  $E$  — высота траектории в её конце;  $\gamma$  — кривизна траектории;  $\beta_E$  — вертикальный градиент температуры;  $T_d$  — температура конденсации в конце траектории;  $p_{sl}$  — приземное давление атмосферы;  $L_0$  — доля жидкой влаги в облаке;  $v$  — доля жидкой влаги в смешанных облаках, которая убывает за счёт выпадения;  $\sigma_0$  — параметр, характеризующий степень перенасыщения влаги в ледяных облаках;  $T_w$  — температура перехода от жидких к смешанным облакам;  $T_i$  — температура перехода от смешанных к ледяным облакам;  $D'/D$  — отношение коэффициентов диффузии для тяжёлых и лёгких молекул.

является пренебрежение ролью стратосферной влаги в формировании центрально-антарктических осадков, для которой характерны очень высокие значения  $^{17}O$ -xs (Winkler et al., 2013; Pang et al., 2022). По-видимому, влияние этого фактора существенно для района Купола А, где значения  $^{17}O$ -xs значимо выше, чем на станции Восток, при одинаковых или даже более низких значениях  $\delta^{18}O$  (Pang et al., 2015, 2022), тогда как изотопный состав осадков на станции Восток может быть воспроизведён и без учёта стратосферной влаги.

**Логарифмический эксцесс дейтерия.** Эксцесс дейтерия — параметр, который, как считалось, несёт в себе информацию о влажности воздуха (и в меньшей степени температуре) в источнике влаги, и в этом качестве он использовался в палеоклиматических реконструкциях по данным изотопного состава ледяных кернов (Jouzel et al., 1982). Для жидких осадков такое понимание  $dxs$  в целом верно: с первой порции влаги и вплоть до перехода от жидких к смешанным осадкам его значение меняется слабо (см. рис. 3). Но при температурах конденсации ниже  $-20^\circ C$  эксцесс дейтерия испытывает сильные изменения по причинам, описанным в разделе 3.3, и эти изменения к тому же сильно зависят от условий в источнике влаги и от кинетических эффектов в ледяных облаках. Во

многом такое поведение  $dxs$  связано с его определением через линейную функцию  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$ . Для устранения этой проблемы Р. Уэмура (Uemura et al., 2012) с соавторами предложил логарифмическое определение эксцесса дейтерия (уравнение (17)), согласно которому  $dln$  представляет собой квадратическую функцию  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$ . При этом значения  $dln$  слабо меняются в ходе кинетического фракционирования в ледяных облаках. На рис. 3, б показано распределение значений  $dln$  вдоль траектории как функции от  $\delta^{18}O$  (для расчётов использованы входные параметры, приведённые в таблице). Действительно, изменение  $dln$  в ходе выпадения твёрдых осадков примерно вдвое меньше, чем изменение  $dxs$ , а чувствительность  $dln$  к изменению температуры конденсации в конце траектории в 4 раза меньше, чем для  $dxs$  ( $-0.38\text{‰}/^\circ C$  против  $-1.5\text{‰}/^\circ C$ ). В этом смысле логарифмический эксцесс дейтерия служит хорошей альтернативой его классическому линейному определению при моделировании изотопного состава твёрдых осадков в условиях очень низких температур конденсации.

С другой стороны, эксперименты с  $dln$  показывают, что его чувствительность к другим настроечным параметрам сильнее, чем у  $dxs$ . В частности,  $dln$  на 17% чувствительнее к  $T_s$  ( $1.9\text{‰}/^\circ C$  против  $1.6\text{‰}/^\circ C$ ), на 43% к  $h$  ( $-0.5\text{‰}/^\circ C$  против

–0.35‰/°C), а также на 40% чувствительнее к  $\sigma_0$  (–86‰/1 $\sigma_0$  против –60‰/1 $\sigma_0$ ) по сравнению с  $dxs$ . Таким образом, логарифмический эксцесс дейтерия целесообразно использовать при работе с очень низкими изотопными значениями при  $T_d < -30^\circ\text{C}$  (например, при реконструкции палеотемпературы по данным изотопного состава полярных ледяных кернов) (Markle, Steig, 2022), тогда как при работе со смешанными и жидкими осадками удобнее пользоваться линейным определением эксцесса дейтерия.

**Изотопно-температурная зависимость.** Со времён работы В. Дансгора (Dansgaard, 1964) сложилось представление о простой линейной зависимости между изотопным составом осадков и средней годовой приземной температурой воздуха с коэффициентом регрессии  $\Delta\delta^{18}\text{O}/\Delta T \approx 0.7\text{‰}/^\circ\text{C}$ . Действительно, примерно такой же изотопно-температурный градиент получается в результате моделирования изотопного состава осадков с помощью простой изотопной модели для диапазона температур от +20 до –10°C. Совпадение этих коэффициентов говорит о том, что соотношение между пространственным изменением температуры конденсации и приземной температуры воздуха во внеполярных районах  $\approx 1$  и что простые изотопные модели в целом адекватно воспроизводят широтное распределение изотопного состава осадков.

Вместе с тем градиент  $\Delta\delta^{18}\text{O}/\Delta T_d$  не остаётся постоянным, он растёт по мере снижения температуры, что подтверждается и результатами наблюдений в Антарктиде (см. рис. 3; Masson-Delmotte et al., 2008). Тот факт, что в работе (Dansgaard, 1964) имела место линейная зависимость в диапазоне температур от +20 до –50°C, объясняется существованием в Антарктиде приземной инверсии температуры, при которой  $T_d$  заметно выше приземной температуры воздуха  $T_g$ , причём соотношение  $\Delta T_d/\Delta T_g < 1$  (Markle, Steig, 2022). Иными словами, изотопно-температурный градиент в первом приближении можно принять постоянным, если речь идёт о приземной температуре воздуха, но не в том случае, если рассматривается связь изотопного состава осадков с температурой конденсации.

В целом согласно результатам моделирования средний градиент  $\Delta\delta^{18}\text{O}/\Delta T_d$  для диапазона температур от +20 до –40°C равен 0.96‰/°C, причём он растёт от 0.56‰/°C для жидких осадков до 1.3‰/°C для твёрдых осадков при температуре ниже –26°C.

Следует с очень большой осторожностью использовать современный пространственный градиент  $\Delta\delta_r/\Delta T$  для реконструкции палеотемператур по ископаемым твёрдым осадкам. Такой подход оправдан в том случае, если температура в источнике влаги оставалась неизменной в прошлом, что маловероятно в реальности. Если температура в источнике влаги менялась с тем же знаком, что

и температура конденсации, то коэффициент временной зависимости между  $\delta_r$  и  $T_d$  будет меньше по сравнению с современным пространственным градиентом. Например, согласно модельным расчётам чувствительность изотопного состава ( $\delta^{18}\text{O}$ ) осадков в районе станции Восток к температуре конденсации составляет 1.5‰/°C. Если же температура в источнике влаги менялась с тем же знаком, что и  $T_d$ , но с вдвое меньшей амплитудой, тогда чувствительность  $\delta^{18}\text{O}$  к  $T_d$  составляет 1.2‰/°C. Если же обе температуры менялись параллельно (с одним знаком и на одну величину), то чувствительность равна 0.97‰/°C.

Таким образом, при палеотемпературных реконструкциях с использованием изотопного метода необходимо оценить прошлые изменения температуры в источнике влаги либо по независимым источникам, либо с помощью одновременного анализа  $\delta$  и  $dxs$  в изучаемых палеоосадках.

**Возможности и ограничения при использовании модели.** Настоящая модель создана для моделирования изотопного состава твёрдых осадков в условиях низких температур Центральной Антарктиды, но она с некоторыми ограничениями (о них будет сказано ниже) пригодна и для моделирования смешанных и жидких осадков.

При моделировании твёрдых осадков, если известны три изотопных параметра ( $\delta^{18}\text{O}$  либо  $\delta D$ ,  $dxs$ ,  $^{17}\text{O}-xs$ ), то модель способна независимо рассчитывать температуру и относительную влажность в источнике влаги, а также температуру конденсации (при условии, что все другие входные параметры, см. таблицу, определены заранее). Погрешность их значений зависит от ширины диапазона целевых параметров: например, при ширине диапазонов изотопного состава осадков на станции Восток, равных  $\pm 10\text{‰}$  для  $\delta D$ ,  $\pm 5\text{‰}$  для  $dxs$  и  $\pm 5$  per meg для  $^{17}\text{O}-xs$ , погрешности оценок  $T_s$ ,  $h$  и  $T_d$  составляют соответственно  $\pm 1.8^\circ\text{C}$ , 3.5% и  $\pm 0.7^\circ\text{C}$ . Следует отметить, что погрешность оценки температуры конденсации относительно невелика. Чем меньше ширина диапазона допустимых параметров, тем меньше будет погрешность оценок искомых величин, но при этом модели может потребоваться существенно больше времени для завершения расчётов.

Если известны лишь значения  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta D$  (и, соответственно,  $dxs$ ), то в этом случае можно задать относительную влажность в источнике как функцию температуры по уравнению (18) и рассчитать температуру в источнике и температуру конденсации, но погрешность значений  $T_d$  в этом варианте увеличивается по сравнению с предыдущим.

То же самое справедливо и для расчёта изотопного состава жидких и смешанных осадков, но с некоторыми ограничениями. Во-первых, известно, что источником влаги для Центральной Антарктиды служит океан, а влияние местной влаги

очень мало (Sodemann, Stohl, 2009). На других континентах влияние местной влаги может быть существенно, особенно в районах, удалённых от побережья. В этом случае необходимо иметь информацию об источнике влаги и о её изотопном составе. Одним из возможных решений этой задачи может быть допущение о том, что изначальным источником любых осадков служит океан, а влага переносится во внутриконтинентальные районы в результате нескольких циклов испарения и конденсации, причём изотопный состав воды в источнике влаги в начале следующего цикла равен изотопному составу осадков в конце предыдущего цикла. Расчёты показывают, что уже в конце второго цикла можно получить изотопный состав осадков близкий тому, что наблюдается летом в Якутске (Папина и др., 2017). При этом необходимо учесть, что в испарении влаги с поверхности суши большую роль играет транспирация растений, при которой изотопного фракционирования не происходит (Xia et al., 2023). Поэтому в данном случае изотопный состав водяного пара не может быть рассчитан по уравнению (4), и коэффициент фракционирования при эвапотранспирации с суши может меняться в широких пределах от 1 до  $\alpha_{ef}$ .

Данная модель также не учитывает испарение жидких осадков в процессе их выпадения, что актуально в аридных условиях (Xia et al., 2023). При этом концентрация тяжёлых изотопов в осадках становится выше, а значения  $\delta x_s$  и  $^{17}\text{O}-x_s$  снижаются.

Наконец, не следует забывать о том, что влага может приходить в точку наблюдения по совершенно разным траекториям. Этот эффект незначителен для Центральной Антарктиды (Markle, Steig, 2022), но может быть очень важен для регионов, в которых перенос воздушных масс заметно меняется от сезона к сезону.

Следует учесть, что благодаря логарифмическому определению  $^{17}\text{O}-x_s$  при смешении двух траекторий его значение не равно среднему взвешенному  $^{17}\text{O}-x_s$  по этим траекториям. Например, при смешении двух равных объёмов воды, имеющих одинаковый  $^{17}\text{O}-x_s$  (0 per meg), но разное значение  $\delta^{18}\text{O}$  (–40 и –20‰), значение  $^{17}\text{O}-x_s$  в смеси будет равно –13 per meg. Таким образом, аномально низкие значения  $^{17}\text{O}-x_s$  в природных водах могут указывать на смешение влаги из разных источников (Aron et al., 2021; Xia et al., 2023).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этой работе представлена усовершенствованная версия простой изотопной модели для расчёта изотопного состава атмосферных осадков в Центральной Антарктиде, включающая геохимический цикл кислорода 17 и возможность решения обратной задачи. По данным об изотопном составе (включая  $^{17}\text{O}-x_s$ ) атмосферной влаги над Мировым океаном

и поверхностного снега, собранного вдоль меридиональных профилей в районе Земли Принцессы Елизаветы (Восточная Антарктида), выполнена настройка модели для расчёта изотопного состава современных осадков в районе станции Восток (см. таблицу).

Обсуждается возможность применения модели для расчёта изотопного состава осадков в других регионах планеты и связанные с этим ограничения. В частности, в модели не учтены такие процессы, как испарение осадков при их выпадении в аридных условиях, смешение траекторий, влияние местных источников влаги, а также особенности изотопного фракционирования при испарении влаги с континентов.

**Благодарности.** Автор благодарен И. В. Токареву, А. Н. Саламатину и анонимному рецензенту за внимательное чтение рукописи и за многочисленные правки, которые позволили существенно улучшить статью.

Автор признателен руководству и сотрудникам РАЭ (в частности, Юрию Шибяеву и Сергею Зыкову) за логистическое обеспечение полевых исследований в Антарктиде, а также сотрудникам ЛИКОС за изотопные измерения образцов снега, собранных на профиле Прогресс — Восток.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 21-17-00246.

**Acknowledgements.** The author is grateful to I. V. Tokarev, A. N. Salamatin and an anonymous reviewer for their careful reading of the manuscript and for numerous corrections that significantly improved the paper.

The author is grateful to the leaders and the staff of the RAE (in particular, Yuri Shibaev and Sergei Zykov) for the logistical support of field research in Antarctica, as well as to the CERL's staff for isotope measurements of snow samples collected on the Progress-Vostok profile.

The work was carried out with financial support from the Russian Science Foundation, grant 21-17-00246.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Изотопная модель, а также упомянутые в статье приложения выложены на сайте ЛИКОС ААНИИ: <http://cerl-aari.ru/index.php/simple-isotope-model/>.

## ЛИТЕРАТУРА

Верес А. Н., Екайкин А. А., Владимирова Д. О., Козачек А. В., Липенков В. Я., Скакун А. А. Климатическая изменчивость в эпоху МИС-11 (370–440 тыс. лет назад) по данным изотопного состава ( $\delta\text{D}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{17}\text{O}$ ) ледяного керна станции Восток // Лёд и Снег. 2018. Т. 58. № 2. С. 149–158. <https://doi.org/10.15356/2076-6734-2018-2-149-158>

- Екайкин А. А. Стабильные изотопы воды в гляциологии и палеогеографии: методическое пособие. СПб.: ААНИИ, 2016. 68 с.
- Папина Т. С., Малыгина Н. С., Эйрих А. Н., Галанин А. А., Железняк М. Н. Изотопный состав и источник атмосферных осадков в центральной Якутии // Криосфера Земли. 2017. Т. XXI. № 2. Р. 60–69. [https://doi.org/10.21782/KZ1560-7496-2017-2\(60-69\)](https://doi.org/10.21782/KZ1560-7496-2017-2(60-69))
- Aron P. G., Levin N. E., Beverly E. J., Huth T. E., Passy B. H., Pelletier E. M., Poulsen C. J., Winkelstein I. Z., Yarian D. A. Triple oxygen isotopes in the water cycle // Chemical Geology. 2021. 565 (120026). Р. 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.120026>
- Barkan E., Luz B. High precision measurements of  $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$  and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratios in  $\text{H}_2\text{O}$  // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2005. 19 (24). Р. 3737–3742.
- Barkan E., Luz B. Diffusivity fractionations of  $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{17}\text{O}$  and  $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$  in air and their implications for isotope hydrology // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2007. 21 (18). Р. 2999–3005.
- Cappa C. D., Hendricks M. B., DePaolo D., Cohen R. C. Isotopic fractionation of water during evaporation // Journ. of Geophys. Res. 2003. 108 (D16, ACL 13).
- Ciais P., Jouzel J. Deuterium and oxygen 18 in precipitation: Isotopic model, including mixed cloud processes // Journ. of Geophys. Research. 1994. 99 (D8). Р. 16793–16803.
- Craig H., Gordon L. I. Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and the marine atmosphere // Stable isotopes in oceanographic studies and paleotemperatures, Pisa, Consiglio Nazionale della Ricerche, Laboratorio di Geologia Nucleare, 1965. Р. 9–130.
- Dansgaard W. Stable isotopes in precipitation // Tellus. 1964. V. 16. Р. 436–468.
- Davidge L., Steig E. J., Schauer A. J. Improving continuous-flow analysis of triple oxygen isotopes in ice cores: insights from replicate measurements // Atmos. Meas. Tech. 2022. V. 15. Р. 7337–7351. <https://doi.org/10.5194/amt-15-7337-2022>
- Ekaykin A. A. Meteorological regime of central Antarctica and its role in the formation of isotope composition of snow thickness. Universite Joseph Fourier, Grenoble. 2003. 136 p.
- Ellehoj M. D., Steen-Larsen H. C., Johnsen S. J., Madsen M. B. Ice-vapor equilibrium fractionation factor of hydrogen and oxygen isotopes: Experimental investigations and implications for stable water isotope studies // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2013. 27 (19). Р. 2149–2158. <https://doi.org/10.1002/rcm.6668>
- Goursaud S., Masson-Delmotte V., Favier V., Orsi A., Werner M. Water stable isotope spatio-temporal variability in Antarctica in 1960–2013: observations and simulations from the ECHAM5-wiso atmospheric general circulation model // Clim. Past. 2018. V. 14. Р. 923–946. <https://doi.org/10.5194/cp-14-923-2018>
- Jouzel J., Merlivat L. Deuterium and oxygen 18 in precipitation: modeling of the isotopic effects during snow formation // Journ. of Geophys. Research. 1984. 89 (D7). Р. 11749–11757.
- Jouzel J., Merlivat L., Lorius C. Deuterium excess in an East Antarctic ice core suggests higher relative humidity at the oceanic surface during the last glacial maximum // Nature. 1982. V. 299 (5885). Р. 688–591.
- Jouzel J., Vaikmae R., Petit J. R., Martin M., Duclos Y., Stievenard M., Lorius C., Toots M., Melieres M. A., Burckle L. H., Barkov N. I., Kotlyakov V. M. The two-step shape and timing of the last deglaciation in Antarctica // Climate Dynamics. 1995. V. 11. Р. 151–161.
- Landais A., Casado M., Fourré E. Antarctic climate records through water isotopes. Earth Systems and Environmental Sciences, Elsevier. 2023.
- Leroy-Dos Santos C., Fourré E., Agosta C., Casado M., Cauquoin A., Werner M., Minster B., Prié F., Jossoud O., Petit L., Landais A. From atmospheric water isotopes measurement to firn core interpretation in Adelie Land: A case study for isotope-enabled atmospheric models in Antarctica // EGU sphere. 2023. Р. 1–20. <https://doi.org/10.5194/egusphere-2023-447>, in press.
- Lorius C., Merlivat L. Distribution of mean surface stable isotope values in East Antarctica: observed changes with depth in the coastal area // IAHS publications. 1977. V. 118. Р. 127–137.
- Markle B. R., Steig E. J. Improving temperature reconstructions from ice-core water-isotope records // Clim. Past. 2022. V. 18. Р. 1321–1368. <https://doi.org/10.5194/cp-18-1321-2022>
- Masson-Delmotte V., Hou S., Ekaykin A. A., Jouzel J., Aris-tarain A., Bernardo R. T., Bromwich D., Cattani O., Delmotte M., Falourd S., Frezzotti M., Gallee H., Genoni L., Isaksson E., Landais A., Helsen M., Hoffmann G., Lopez J., Morgan V., Motoyama H., Noone D., Oertter H., Petit J. R., Royer A., Uemura R., Schmidt G. A., Schlosser E., Simoes J. C., Steig E., Stenni B., Stievenard M., van den Broeke M., van de Wal R., van den Berg W. J., Vimeux F., White J. W. C. A review of Antarctic surface snow isotopic composition: observations, atmospheric circulation and isotopic modelling // Journ. Clim. 2008. V. 21 (13). Р. 3359–3387.
- Meijer H. A. J., Li W. J. The use of electrolysis for accurate  $\delta^{17}\text{O}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  isotope measurements in water // Isotopes in Environmental and Health Studies. 1998. V. 34. Р. 349–369. <https://doi.org/10.1080/10256019808234072>
- Merlivat L. Molecular diffusivities of  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{HD}^{16}\text{O}$  and  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  in gases // Journ. Chem. Phys. 1978. V. 69. Р. 2864–2871.
- Merlivat L., Jouzel J. Global climatic interpretation of the deuterium-oxygen 18 relationship for precipitation // Journ. of Geophys. Research. 1979. V. 84 (C8). Р. 5029–5033.
- Merlivat L., Nief G. Fractionnement isotopique lors des changements d'état solide-vapeur et liquide-vapeur

- de l'eau a des temperatures inferieures a 0 C // *Tellus*. 1967. V. 19 (1). P. 122–127.
- Pang H., Hou S., Landais A., Masson-Delmotte V., Prie F., Steen-Larsen H.C., Risi C., Li Y., Jouzel J., Wang Y., He J., Minster B., Falourd S. Spatial distribution of  $^{17}\text{O}$ -excess in surface snow along a traverse from Zhongshan station to Dome A, East Antarctica // *Earth and Planetary Science Letters*. 2015. V. 414. P. 126–133. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.01.014>
- Pang H., Zhang P., Wu S., Jouzel J., Steen-Larsen H.C., Liu K., Zhang W., Yu J., An C., Chen D., Hou S. The Dominant Role of Brewer-Dobson Circulation on  $^{17}\text{O}$ -Excess Variations in Snow Pits at Dome A, Antarctica // *Journ. of Geophys. Research. Atmosphere*. 2022. V. 127 (e2022JD036559). P. 1–10. <https://doi.org/10.1029/2022JD036559>
- Reference Sheet for International Measurement Standards (2006) // [https://web.archive.org/web/20200729203147/https://nucleus.iaea.org/rpst/documents/VSMOW\\_SLAP.pdf](https://web.archive.org/web/20200729203147/https://nucleus.iaea.org/rpst/documents/VSMOW_SLAP.pdf)
- Risi C., Landais A., Bony S., Jouzel J., Masson-Delmotte V., Vimeux F. Understanding the  $^{17}\text{O}$  excess glacial-interglacial variations in Vostok precipitation // *Journ. of Geophys. Research*. 2010. V. 115 (D10112). P. 1–15. <https://doi.org/10.1029/2008JD011535>
- Salamatin A. N., Ekaykin A. A., Lipenkov V. Ya. Modelling isotopic composition in precipitation in Central Antarctica // *Materialy Glyatsiologicheskikh Issledovaniy*. 2004. V. 97. P. 24–34.
- Schoenemann S. W., Steig E. J. Seasonal and spatial variations of  $^{17}\text{O}$  excess and d excess in Antarctic precipitation: Insights from an intermediate complexity isotope model // *Journ. of Geophys. Research. Atmosphere*. 2016. V. 121 (19). P. 11215–11247. <https://doi.org/10.1002/2016JD025117>
- Sodemann H., Stohl A. Asymmetries in the moisture origin of Antarctic precipitation // *Geophys. Research Letters*. 2009. V. 36 (L22803). P. 1–5.
- Srivastava R., Ramesh R., Prakash S., Anilkumar N., Sudhakar M. Oxygen isotope and salinity variations in the Indian sector of the Southern Ocean // *Geophys. Research Letters*. 2007. V. 34 (L24603). P. 1–4.
- Steig E. J., Jones T. R., Schauer A. J., Kahle E. C., Morris V. A., Vaughn B. H., Davidge L., White J. W. C. Continuous-Flow Analysis of  $\delta^{17}\text{O}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ , and  $\delta\text{D}$  of  $\text{H}_2\text{O}$  on an Ice Core from the South Pole // *Front. Earth Science*. 2021. V. 9 (640292). P. 1–14. <https://doi.org/10.3389/feart.2021.640292>
- Thurnherr I., Kozachek A. V., Graf P., Weng Y., Bolshyanov D. Y., Landwehr S., Pfahl S., Schmale J., Sodemann H., Steen-Larsen H.C., Toffoli A., Wernli H., Aemisegger F. Meridional and vertical variations of the water vapour isotopic composition in the marine boundary layer over the Atlantic and Southern Ocean // *Atmosphere Chem. Physics*. 2020. V. 20. P. 5811–5835. <https://doi.org/10.5194/acp-20-5811-2020>
- Uemura R., Barkan E., Abe O., Luz B. Triple isotope composition of oxygen in atmospheric water vapor // *Geophys. Research Letters*. 2010. V. 37 (L04402). P. 1–4. <https://doi.org/10.1029/2009GL041960>
- Uemura R., Masson-Delmotte V., Jouzel J., Landais A., Motoyama H., Stenni B. Ranges of moisture-source temperature estimated from Antarctic ice cores stable isotope records over glacial–interglacial cycles // *Climate Past*. 2012. V. 8. P. 1109–1125. <https://doi.org/10.5194/cp-8-1109-2012>
- Werner M., Langebroek P. M., Carlsen T., Herold M., Lohmann G. Stable water isotopes in the ECHAM5 general circulation model: Toward high-resolution isotope modeling on a global scale // *Journ. of Geophys. Research*. 2011. V. 116 (D15109). P. 1–14. <https://doi.org/10.1029/2011JD0015681>
- Westbrook C. D., Illingworth A. J. Evidence that ice forms primarily in supercooled liquid clouds at temperatures  $> -27^\circ\text{C}$  // *Geophys. Research Letters*. 2011. V. 38 (L14808). P. 1–4. <https://doi.org/10.1029/2011GL048021>
- Winkler R., Landais A., Risi C., Baroni M., Ekaykin A. A., Jouzel J., Petit J. R., Prie F., Minster B., Falourd S. Inter-annual variation of water isotopologue at Vostok indicates a contribution from stratospheric water vapour // *PNAS*. 2013. <https://doi.org/10.1073/pnas.1215209110>
- Xia Z., Surma J., Winnick M. J. The response and sensitivity of deuterium and  $^{17}\text{O}$  excess parameters in precipitation to hydroclimate processes // *Earth-Science Reviews*. 2023. V. 242 (104432). P. 1–26. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2023.104432>

Citation: Ekaykin A. A. Refined simple model of stable water isotopic content in central Antarctic precipitation including oxygen 17 fractionation. *Led i Sneg. Ice and Snow*. 2024, 64 (1): 005–024. [In Russian]. doi 10.31857/S2076673424010013

## Refined simple model of stable water isotopic content in central Antarctic precipitation including oxygen 17 fractionation

A. A. Ekaykin<sup>a#</sup>

<sup>a</sup>Arctic and Antarctic Research Institute, Saint Petersburg, Russia

<sup>#</sup> e-mail: ekaykin@aari.ru

Received November 07, 2023; revised December 06, 2023; accepted March 31, 2024

Modeling the isotopic composition of atmospheric precipitation is an important tool for climatic, paleoclimatic and hydrological studies. This paper presents an improved simple model of the isotopic composition of precipitation in Central Antarctica. It differs from the previous version published by Salamatin et al. (2004) by 1) the included geochemical cycle of oxygen 17 and 2) the possibility of solving the inverse problem (i.e., finding the trajectory parameters that could form the isotopic composition of the precipitation observed at the end of the trajectory). The paper examines in detail the main tuning parameters of the model, among which the most important are the temperature and humidity in the moisture source, the “circulation parameter”, which takes into account the advection of vapor into the moisture source, the condensation temperature and the degree of air supersaturation with moisture in ice clouds. Based on the analysis of data on the isotopic composition (including “excess of oxygen 17”,  $^{17}\text{O}$ -xs) of water vapor in the surface layer of the atmosphere over the ocean and surface snow sampled along meridional profiles in East Antarctica, the optimal tuning of the model for calculating the isotopic composition of atmospheric precipitation at the Antarctic Vostok station was performed. In particular, it is shown that the temperature and humidity of the air in the moisture source are  $+17.4^\circ\text{C}$  and 72%, respectively, and the condensation temperature is  $-41.3^\circ\text{C}$ . The possibilities of using the model to analyze the isotopic composition of liquid precipitation falling on other continents are discussed. The final part of the paper discusses the limitations of the model. In particular, it is noted that the model does not take into account such processes as the evaporation of precipitation when it falls in arid conditions, mixing of trajectories, the influence of local sources of moisture, as well as the features of isotope fractionation during the evaporation of moisture from the continents.

**Keywords:** precipitation, simple isotope model, stable water isotopes

## REFERENCES

- Veres A. N., Ekaykin A. A., Vladimirova D. O., Kozachek A. V., Lipenkov V. Ya., Skakun A. A. Climatic variability in the era of MIS-11 (370–440 ka BP) according to isotope composition ( $\delta\text{D}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{17}\text{O}$ ) of ice from the Vostok station cores. *Led i Sneg. Ice and Snow*. 2018, 58 (2): 149–158. <https://doi.org/10.15356/2076-6734-2018-2-149-158> [In Russian].
- Ekaykin A. A. Stable water isotopes in Glaciology and Paleogeography. Methodological textbook. Saint Petersburg: AARI. 2016: 68 p. [In Russian].
- Papina T. S., Malygina N. S., Eirikh A. N., Galanin A. A., Zheleznyak M. N. Isotopic composition and sources of atmospheric precipitation in central Yakutia. *Kriosfera Zemli. Earth's Cryosphere*. 2017, XXI (2): 60–69. [https://doi.org/10.21782/KZ1560-7496-2017-2\(60-69\)](https://doi.org/10.21782/KZ1560-7496-2017-2(60-69)) [In Russian].
- Aron P. G., Levin N. E., Beverly E. J., Huth T. E., Passy B. H., Pelletier E. M., Poulsen C. J., Winkelstein I. Z., Yarian D. A. Triple oxygen isotopes in the water cycle. *Chemical Geology*. 2021, 565 (120026): 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.120026>
- Barkan E., Luz B. High precision measurements of  $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$  and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratios in  $\text{H}_2\text{O}$ . *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2005, 19 (24): 3737–3742.
- Barkan E., Luz B. Diffusivity fractionations of  $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{17}\text{O}$  and  $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$  in air and their implications for isotope hydrology. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2007, 21 (18): 2999–3005.
- Cappa C. D., Hendricks M. B., DePaolo D., Cohen R. C. Isotopic fractionation of water during

- evaporation. *Journ. of Geophys. Research.* 2003, 108 (D16, ACL 13).
- Ciais, P., Jouzel J. Deuterium and oxygen 18 in precipitation: Isotopic model, including mixed cloud processes // *Journ. of Geophys. Research.* 1994, 99 (D8): 16793–16803.
- Craig H., Gordon L. I. Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and the marine atmosphere. *Stable isotopes in oceanographic studies and paleotemperatures*, Pisa, Consiglio Nazionale della Ricerche, Laboratorio di Geologia Nucleare, 1965: 9–130.
- Dansgaard W. Stable isotopes in precipitation. *Tellus.* 1964, 16: 436–468.
- Davidge L., Steig E. J., Schauer A. J. Improving continuous-flow analysis of triple oxygen isotopes in ice cores: insights from replicate measurements. *Atmos. Meas. Tech.* 2022, 15: 7337–7351. <https://doi.org/10.5194/amt-15-7337-2022>
- Ekaykin A. A. Meteorological regime of central Antarctica and its role in the formation of isotope composition of snow thickness. *Universite Joseph Fourier, Grenoble.* 2003: 136 p.
- Ellehoj M. D., Steen-Larsen H.C., Johnsen S. J., Madsen M. B. Ice-vapor equilibrium fractionation factor of hydrogen and oxygen isotopes: Experimental investigations and implications for stable water isotope studies. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2013, 27 (19): 2149–2158. <https://doi.org/10.1002/rcm.6668>
- Goursaud S., Masson-Delmotte V., Favier V., Orsi A., Werner M. Water stable isotope spatio-temporal variability in Antarctica in 1960–2013: observations and simulations from the ECHAM5-wiso atmospheric general circulation model. *Clim. Past.* 2018, 14: 923–946. <https://doi.org/10.5194/cp-14-923-2018>
- Jouzel J., Merlivat L. Deuterium and oxygen 18 in precipitation: modeling of the isotopic effects during snow formation. *Journ. of Geophys. Research.* 1984, 89 (D7): 11749–11757.
- Jouzel J., Merlivat L., Lorius C. Deuterium excess in an East Antarctic ice core suggests higher relative humidity at the oceanic surface during the last glacial maximum. *Nature.* 1982, 299 (5885): 688–691.
- Jouzel J., Vaikmae R., Petit J. R., Martin M., Duclos Y., Stievenard M., Lorius C., Toots M., Melieres M. A., Burckle L. H., Barkov N. I., Kotlyakov V. M. The two-step shape and timing of the last deglaciation in Antarctica. *Climate Dynamics.* 1995, 11: 151–161.
- Landais A., Casado M., Fourré E. Antarctic climate records through water isotopes. *Earth Systems and Environmental Sciences*, Elsevier. 2023.
- Leroy-Dos Santos C., Fourré E., Agosta C., Casado M., Cauquoin A., Werner M., Minster B., Prié F., Josoud O., Petit L., Landais A. From atmospheric water isotopes measurement to firn core interpretation in Adelie Land: A case study for isotope-enabled atmospheric models in Antarctica. *EGUsphere.* 2023: 1–20. <https://doi.org/10.5194/egusphere-2023-447>, in press.
- Lorius C., Merlivat L. Distribution of mean surface stable isotope values in East Antarctica: observed changes with depth in the coastal area. *IAHS publications.* 1977, 118: 127–137.
- Markle B. R., Steig E. J. Improving temperature reconstructions from ice-core water-isotope records. *Climate Past.* 2022, 18: 1321–1368. <https://doi.org/10.5194/cp-18-1321-2022>
- Masson-Delmotte V., Hou S., Ekaykin A. A., Jouzel J., Aristarain A., Bernardo R. T., Bromwich D., Cattani O., Delmotte M., Falourd S., Frezzotti M., Gallee H., Genoni L., Isaksson E., Landais A., Helsen M., Hoffmann G., Lopez J., Morgan V., Motoyama H., Noone D., Oertler H., Petit J. R., Royer A., Uemura R., Schmidt G. A., Schlosser E., Simoes J. C., Steig E., Stenni B., Stievenard M., van den Broeke M., van de Wal R., van den Berg W. J., Vimeux F., White J. W. C. A review of Antarctic surface snow isotopic composition: observations, atmospheric circulation and isotopic modelling. *Journ. of Climate.* 2008, 21 (13): 3359–3387.
- Meijer H. A. J., Li W. J. The use of electrolysis for accurate  $\delta^{17}\text{O}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  isotope measurements in water. *Isotopes in Environmental and Health Studies.* 1998, 34: 349–369. <https://doi.org/10.1080/10256019808234072>
- Merlivat L. Molecular diffusivities of  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{HD}^{16}\text{O}$  and  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  in gases. *Journ. Chem. Phys.* 1978, 69: 2864–2871.
- Merlivat L., Jouzel J. Global climatic interpretation of the deuterium-oxygen 18 relationship for precipitation. *Journ. of Geophys. Research.* 1979, 84 (C8): 5029–5033.
- Merlivat L., Nief G. Fractionnement isotopique lors des changements d'état solide-vapeur et liquide-vapeur de l'eau a des temperatures inferieures a °C. *Tellus.* 1967, 19 (1): 122–127.
- Pang H., Hou S., Landais A., Masson-Delmotte V., Prie F., Steen-Larsen H.C., Risi C., Li Y., Jouzel J., Wang Y., He J., Minster B., Falourd S. Spatial distribution of  $^{17}\text{O}$ -excess in surface snow along a traverse from Zhongshan station to Dome A, East Antarctica. *Earth and Planetary Science Letters.* 2015, 414: 126–133. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.01.014>
- Pang H., Zhang P., Wu S., Jouzel J., Steen-Larsen H.C., Liu K., Zhang W., Yu J., An C., Chen D., Hou S. The Dominant Role of Brewer-Dobson Circulation on  $^{17}\text{O}$ -Excess Variations in Snow Pits at Dome A, Antarctica. *Journ. of Geophys. Research. Atmosphere.* 2022, 127 (e2022JD036559): 1–10. <https://doi.org/10.1029/2022JD036559>
- Reference Sheet for International Measurement Standards (2006). [https://web.archive.org/web/20200729203147/https://nucleus.iaea.org/rpst/documents/VSMOW\\_SLAP.pdf](https://web.archive.org/web/20200729203147/https://nucleus.iaea.org/rpst/documents/VSMOW_SLAP.pdf)
- Risi C., Landais A., Bony S., Jouzel J., Masson-Delmotte V., Vimeux F. Understanding the  $^{17}\text{O}$  excess glacial-interglacial variations in Vostok precipitation. *Journ. of*

- Geophys. Research. 2010, 115 (D10112): 1–15. <https://doi.org/10.1029/2008JD011535>
- Salamatin A. N., Ekaykin A. A., Lipenkov V. Ya.* Modeling isotopic composition in precipitation in Central Antarctica. *Materialy Glyatsiologicheskikh Issledovaniy*. 2004, 97: 24–34.
- Schoenemann S. W., Steig E. J.* Seasonal and spatial variations of  $^{17}\text{O}$  excess and  $\delta$  excess in Antarctic precipitation: Insights from an intermediate complexity isotope model. *Journ. of Geophys. Research. Atmosphere*. 2016, 121 (19): 11215–11247. <https://doi.org/10.1002/2016JD025117>
- Sodemann H., Stohl A.* Asymmetries in the moisture origin of Antarctic precipitation. *Geophys. Research Letters*. 2009, 36 (L22803): 1–5.
- Srivastava R., Ramesh R., Prakash S., Anilkumar N., Sudhakar M.* Oxygen isotope and salinity variations in the Indian sector of the Southern Ocean. *Geophys. Research Letters*. 2007, 34 (L24603): 1–4.
- Steig E. J., Jones T. R., Schauer A. J., Kahle E. C., Morris V. A., Vaughn B. H., Davidge L., White J. W. C.* Continuous-Flow Analysis of  $\delta^{17}\text{O}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ , and  $\delta\text{D}$  of  $\text{H}_2\text{O}$  on an Ice Core from the South Pole. *Front. Earth Science*. 2021, 9 (640292): 1–14. <https://doi.org/10.3389/feart.2021.640292>
- Thurnherr I., Kozachek A. V., Graf P., Weng Y., Bolshyanov D. Y., Landwehr S., Pfahl S., Schmale J., Sodemann H., Steen-Larsen H. C., Toffoli A., Wernli H., Aemisegger F.* Meridional and vertical variations of the water vapour isotopic composition in the marine boundary layer over the Atlantic and Southern Ocean. *Atmos. Chem. Phys*. 2020, 20: 5811–5835. <https://doi.org/10.5194/acp-20-5811-2020>
- Uemura R., Barkan E., Abe O., Luz B.* Triple isotope composition of oxygen in atmospheric water vapor. *Geophys. Research Letters*. 2010, 37 (L04402): 1–4. <https://doi.org/10.1029/2009GL041960>
- Uemura R., Masson-Delmotte V., Jouzel J., Landais A., Motoyama H., Stenni B.* Ranges of moisture-source temperature estimated from Antarctic ice cores stable isotope records over glacial–interglacial cycles. *Clim. Past*. 2012, 8: 1109–1125. <https://doi.org/10.5194/cp-8-1109-2012>
- Werner M., Langebroek P. M., Carlsen T., Herold M., Lohmann G.* Stable water isotopes in the ECHAM5 general circulation model: Toward high-resolution isotope modeling on a global scale. *Journ. of Geophys. Research*. 2011, 116 (D15109): 1–14. <https://doi.org/10.1029/2011JD015681>
- Westbrook C. D., Illingworth A. J.* Evidence that ice forms primarily in supercooled liquid clouds at temperatures  $> -27^\circ\text{C}$ . *Geophys. Research Letters*. 2011, 38 (L14808): 1–4. <https://doi.org/10.1029/2011GL048021>
- Winkler R., Landais A., Risi C., Baroni M., Ekaykin A. A., Jouzel J., Petit J. R., Prie F., Minster B., Falourd S.* Inter-annual variation of water isotopologue at Vostok indicates a contribution from stratospheric water vapour. *PNAS*. 2013. <https://doi.org/10.1073/pnas.1215209110>
- Xia Z., Surma J., Winnick M. J.* The response and sensitivity of deuterium and  $^{17}\text{O}$  excess parameters in precipitation to hydroclimate processes. *Earth-Science Reviews*. 2023, 242 (104432): 1–26. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2023.104432>