

ВАРИАЦИИ ЗНАЧЕНИЙ $\delta^{18}\text{O}$ И $\delta^2\text{H}$ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ МОСКВЫ В 2017–2019 ГГ.

Ю.К. Васильчук¹, Н.А. Буданцева², Дж.Ю. Васильчук³, А.К. Васильчук⁴,
И.Д. Еремина⁵, Ю.Н. Чижова⁶

^{1–5} Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, географический факультет

⁶ Институт геологии рудных месторождений, петрологии, минералогии и геохимии РАН, Институт географии РАН

¹ Кафедра геохимии ландшафтов и географии почв, проф., д-р. геол.-минерал. наук; e-mail: vasilch_geo@mail.ru

² Кафедра геохимии ландшафтов и географии почв, ст. науч. сотр., канд. геогр. наук; e-mail: nadin.budanceva@mail.ru

³ Кафедра геохимии ландшафтов и географии почв, мл. науч. сотр.; e-mail: jessica.vasilchuk@gmail.com

⁴ Лаборатория геоэкологии Севера, вед. науч. сотр., д-р геогр. наук; e-mail: alla-vasilch@yandex.ru

⁵ Кафедра метеорологии и климатологии, вед. науч. сотр., канд. хим. наук; e-mail: meteo@rambler.ru

⁶ Ст. науч. сотр., канд. геогр. наук; e-mail: eacentr@yandex.ru

С целью выявления особенностей вариаций изотопного состава кислорода и водорода атмосферных осадков в Москве и процессов, определяющих формирование изотопного состава осадков в течение 2017–2019 гг. на метеоплощадке метеорологической обсерватории МГУ, были отобраны пробы всех выпадавших осадков: 2017 г. – 158 проб, 2018 г. – 119 проб, 2019 г. – 143 пробы. Проведенное исследование является продолжением непрерывных измерений изотопного состава осадков, начатых авторами в 2014 г. Изучение изотопного состава осадков метеообсерватории МГУ поддержано МАГАТЭ и стало частью международной базы данных по метеоосадкам (GNIP). Показано, что внутригодовая изменчивость изотопного состава осадков имеет явно выраженную сезонность: наиболее изотопно тяжелые осадки выпадали с мая по август, наиболее изотопно легкие осадки выпадали в декабре – феврале, что, в основном, обусловлено сезонными вариациями температур воздуха. Коэффициент связи среднемесячных значений $\delta^{18}\text{O}$ осадков и температур воздуха для исследуемого периода варьировал от 0,34 до 0,39‰/°C, что согласуется с ранее полученными данными для осадков Москвы. Соотношение значений $\delta^2\text{H}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в осадках близко к соотношению $\delta^2\text{H}-\delta^{18}\text{O}$ для глобальной линии метеорных вод, что отражает в целом равновесные условия формирования осадков. Установлено, что в летние месяцы на изотопный состав заметное влияние оказывает подоблачное испарение. В распределении значений дейтериевого эксцесса в осадках не выявлено строгой сезонности, однако показано, что более низкие значения d_{exc} (ниже 11‰ – среднего значения за трехлетний период) характерны для летних месяцев (июль – август), что, вероятно, обусловлено влиянием подоблачного испарения в условиях низкой относительной влажности и высоких температур воздуха. С октября по апрель преобладали более высокие значения d_{exc} (выше 11‰).

Ключевые слова: стабильные изотопы кислорода, стабильные изотопы водорода, дейтериевый эксцесс, температура воздуха

DOI: 10.55959/MSU0579-9414.5.79.1.9

ВВЕДЕНИЕ

Изотопный состав кислорода ($\delta^{18}\text{O}$) и водорода ($\delta^2\text{H}$) атмосферных осадков определяется условиями их формирования, т. е. атмосферными условиями в источнике (месте испарения) и на пути следования влаги к месту ее выпадения и метеорологическими условиями во время выпадения осадков – температуры воздуха во время конденсации, конкретных погодных условий [Dansgaard, 1964; Rozanski et al., 1992; Fricke et al., 1999].

В МАГАТЭ с 1961 г. функционирует программа наблюдений за изотопным составом в осадках (GNIP), в настоящее время получены данные по значениям ^{18}O и ^2H в осадках для 1178 пунктов наб-

людений, база данных GNIP ежегодно дополняется новой информацией.

Изотопные исследования на метеообсерватории МГУ в 2018 г. поддержаны МАГАТЭ и стали частью международной базы данных GNIP. Соотношение параметров $\delta^2\text{H}-\delta^{18}\text{O}$ в осадках мира, определяемое как глобальная линия метеорных вод (ГЛМВ), описывается уравнением $\delta^2\text{H} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$ [Craig, 1961]. В региональных исследованиях для описания соотношения $\delta^2\text{H}-\delta^{18}\text{O}$ в осадках часто применяют понятие локальная линия метеорных вод (ЛЛМВ), при этом установлено, что параметры ЛЛМВ (наклон линии, положение точки пересечения линии с координатной осью) существенно отличаются для

осадков в разных районах мира и в разные сезоны года в конкретном исследуемом регионе, что указывает на особенности формирования изотопного состава осадков, обусловленные, в основном, влиянием влажности и температуры воздуха [Putman et al., 2019; Hatvani et al., 2023]. Расчетный параметр – дейтериевый эксцесс – в изотопных исследованиях осадков часто рассматривается как дополнительный критерий для оценки источника формирования влаги и для фиксации вторичного испарения в процессе выпадения осадков [Fröhlich et al., 2008; Pfahl, Sodemann, 2014].

На изотопный состав осадков внутриконтинентальных районов большое влияние оказывает происхождение осадков и дальность переноса воздушных масс. На Московский регион оказывают влияние атлантические, средиземноморские влажные воздушные массы и арктические холодные фронты, что дает возможность исследовать влияние различных источников влаги на изотопный состав осадков. До настоящего времени по Москве были получены изотопные данные за 2014–2016 гг. [Чижова и др., 2017; Васильчук и др., 2021] и за 1970–1979 и 2005–2014 гг. [Zykin et al., 2021].

Цель данной статьи – проанализировать изотопный состав кислорода и водорода всех осадков за 2017–2019 гг., оценить связь изотопного состава осадков с температурой воздуха и количеством осадков, оценить внутригодовое распределение значений d_{exc} и соотношение $\delta^2\text{H}-\delta^{18}\text{O}$ для осадков каждого исследуемого года, выявить процессы, влияющие на формирование изотопного состава осадков, а также сопоставить результаты исследования изотопного состава осадков для 2017–2019 гг. с ранее полученными данными.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Отбор проб осадков проводился на территории метеорологической обсерватории МГУ имени М.В. Ломоносова в Москве. Исследование выполнено на основе отбора каждого случая дождя, снегопада или смешанных осадков с начала выпадения до его окончания в текущие или смежные сутки. Определялся тип осадка (снег, дождь, снег с дождем – осадки смешанного типа) и его количество, температура приземного слоя воздуха. Осадки отбирались с помощью винипластовой воронки размером 80×80 см, расположенной на высоте 2 м от поверхности земли. Для сбора дождевой воды под воронкой устанавливали пластмассовое ведро. Зимой, после окончания снегопада, снег из воронки собирали пластмассовым совком в ведро для оттаивания при комнатной температуре. После этого пробы осадков переливались в пластиковые флаконы, обматывались парафильмом и хранились в холодильнике.

Для всех отобранных проб был выполнен анализ изотопного состава кислорода и водорода на масс-спектрометре Delta-V с интерфейсом GasBench II в лаборатории стабильных изотопов кафедры геохимии ландшафтов и географии почв географического факультета МГУ. При измерении и калибровке результатов использовались международные стандарты SMOW, SLAP и GRESP. Средняя точность измерений составила 0,2 и 0,8‰ по $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ соответственно. Расчет дейтериевого эксцесса выполнен по формуле: $d_{exc} = \delta^2\text{H} - 8\delta^{18}\text{O}$ [Dansgaard, 1964].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В течение 2017–2019 гг. было зафиксировано 420 случаев выпадения осадков с количеством >0,5 мм. Наиболее изотопно тяжелые осадки (со значениями $\delta^{18}\text{O}$ до –2, –4‰ и $\delta^2\text{H}$ до –15, –40‰) выпадали с мая по август, наиболее изотопно легкие осадки (со значениями $\delta^{18}\text{O}$ до –20, –25‰ и $\delta^2\text{H}$ до –160, –180‰) в декабре – феврале, при этом сезонный ход сопровождался максимумом летом и минимумом зимой (рис. 1).

Изотопный состав осадков в 2017 г. В этом году количество дней с осадками (158) было максимальным за исследуемый период. В первой половине января осадки характеризовались минимальными значениями $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ (от –20,7 до –24,8‰ и от –151,4 до –184,5‰ соответственно), в течение января и февраля осадки выпадали преимущественно в виде снега. Среднесуточная температура воздуха в этот период также была минимальной, для большинства дней с осадками она была ниже 0°C и опускалась до –23...–25°C. С начала марта изотопный состав осадков стал заметно более тяжелым на фоне повышения температуры воздуха: значения $\delta^{18}\text{O}$ варьировали от –6 до –16,6‰ и $\delta^2\text{H}$ от –146,9 до –161,7‰, температура воздуха изменялась от –1,3 до 10,7°C. С 24–25 мая до середины сентября значения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ осадков были максимальными и варьировали от –2 до –14,7‰ и от –15 до –117,6‰ соответственно, температура воздуха в этот период изменялась от 5,9 до 22,3°C. Необычно низкие для летнего периода значения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ осадков отмечены в начале июня при резком понижении температуры воздуха, также несколько эпизодов изотопно-легких осадков ($\delta^{18}\text{O}$ до –13...–14‰) отмечено для начала июля, при этом температура воздуха в эти дни и в смежные сутки была близка к средней климатической норме первой половины июля.

С начала октября отмечено снижение значений $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ осадков: значения $\delta^{18}\text{O}$ варьировали от –6 до –16,3‰, значения $\delta^2\text{H}$ от –6 до –123,8‰; с 22.10 стали выпадать осадки смешанного типа и снег, аномально низкие значения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ получены

для осадков 31.10 и 1.11 ($-30,2$, $-20,3\%$ и $-228,3$, $-158,1\%$ соответственно), при этом температура воздуха в эти дни была не ниже $-0,6^{\circ}\text{C}$. В течение ноября – декабря значения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ осадков (выпадавших как в виде дождя и снега, а также смешанного типа) варьировали в основном в диапазоне от -10 до -22% для $\delta^{18}\text{O}$ и от -84 и -156% для $\delta^2\text{H}$, при вариациях среднесуточной температуры воздуха от 5 до $-3,7^{\circ}\text{C}$.

Изотопный состав осадков в 2018 г. В этом году количество осадков было минимальным за три года исследований – 119 эпизодов. В течение первых трех месяцев года зафиксированы в целом довольно низкие значения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ осадков, выпадавших преимущественно в виде снега: значения $\delta^{18}\text{O}$ варьировали от -11 до $-23,1\%$, значения $\delta^2\text{H}$ – от -70 до $-181,7\%$. Температура воздуха в этот период варьировала от $0,4$ до $-16,3^{\circ}\text{C}$. С конца марта и

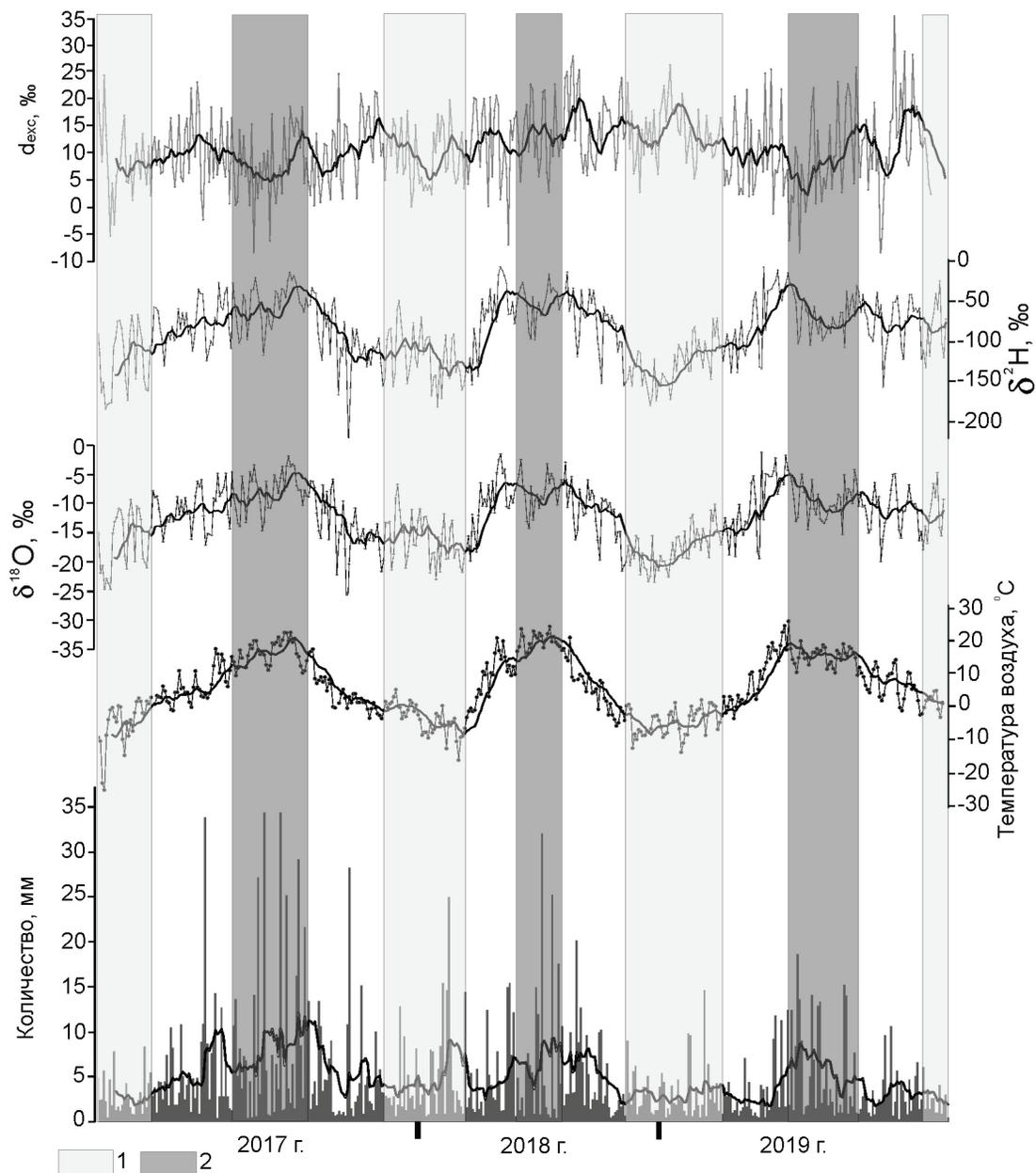


Рис. 1. Изотопный состав кислорода ($\delta^{18}\text{O}$), водорода ($\delta^2\text{H}$), значения дейтериевого эксцесса (d_{exc}), среднесуточная температура воздуха и количество осадков всех событий выпадения осадков за 2017–2019 гг. Для отражения сезонности распределения изотопных параметров и температуры воздуха выделены календарная зима (1) и календарное лето (2)

Fig. 1. Values of $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ and deuterium excess (d_{exc}), daily air temperature and precipitation amount for all precipitation events in 2017–2019. To emphasize the seasonality of stable isotope parameters and air temperature, calendar winter (1) and calendar summer (2) are marked on the plots

в апреле начали выпадать осадки смешанного типа и дожди, отмечено повышение значения $\delta^{18}\text{O}$ от $-6,2$ до $-12,1\text{‰}$ и $\delta^2\text{H}$ от $-35,3$ до $-84,8\text{‰}$; температура воздуха в этот период была уже положительной и варьировала от $2,7$ до $13,1^\circ\text{C}$. Для периода с начала мая до середины сентября получены наиболее высокие значения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ осадков: значения $\delta^{18}\text{O}$ варьировали от $-1,6$ до $-14,3\text{‰}$, значения $\delta^2\text{H}$ – от $-8,1$ до $-98,6\text{‰}$, температура воздуха в этот период изменялась в диапазоне от $9,2$ до 24°C . Так же как и в 2017 г., в первой половине июля в течение двух смежных суток выпадали дожди с довольно низкими для лета значениями $\delta^{18}\text{O}$ (-13 , -14‰). С конца сентября отмечалось постепенное снижение значений $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ осадков, значения $\delta^{18}\text{O}$ варьировали от -6 до $-19,8\text{‰}$, значения $\delta^2\text{H}$ – от -36 до $-152,5\text{‰}$, температура воздуха в этот период была положительной и изменялась от 4 до $9,8^\circ\text{C}$ и только в день с наиболее изотопно легким дождем она была немного ниже 0°C . Со второй декады ноября и в течение декабря осадки выпадали преимущественно в виде снега, температура воздуха варьировала от $1,5$ до $-12,6^\circ\text{C}$, значения $\delta^{18}\text{O}$ изменялись от -10 до $-23,6\text{‰}$, значения $\delta^2\text{H}$ – от $-77,4$ до -180‰ .

Изотопный состав осадков в 2019 г. Количество дней с осадками в этом году было достаточно большим – 143 случая. В течение января и февраля зафиксированы в целом низкие значения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ осадков, выпадавших преимущественно в виде снега: значения $\delta^{18}\text{O}$ варьировали от $-11,2$ до $-22,7\text{‰}$, значения $\delta^2\text{H}$ – от $-71,9$ до $-172,4\text{‰}$. Температура воздуха в этот период была ниже 0°C в течение января и варьировала от 0 до $-13,9^\circ\text{C}$, однако уже в феврале отмечались частые оттепели и значительное количество дней с положительной температурой воздуха. С конца февраля до середины апреля осадки выпадали преимущественно в виде снега и снега с дождем, отмечено постепенное повышение значений $\delta^{18}\text{O}$ до $-5,3\text{‰}$ и $\delta^2\text{H}$ до $-39,4\text{‰}$. Температура воздуха варьировала от -7 до $-3,3^\circ\text{C}$ в конце февраля и в течение почти всего марта, с конца марта она изменялась от $0,9$ до $10,3^\circ\text{C}$. С мая по середину сентября осадки выпадали в виде дождей, в тот период отмечены наиболее высокие значения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$: $\delta^{18}\text{O}$ варьировали от $-1,8$ до $-15,4\text{‰}$, $\delta^2\text{H}$ – от $-15,8$ до -108‰ при наиболее высоких температурах воздуха от $8,2$ до $25,6^\circ\text{C}$. В течение летнего периода также отмечено значительное количество дней, в которые выпадали изотопно легкие осадки со значениями $\delta^{18}\text{O}$ от -11 до -15‰ . Со второй половины сентября до начала ноября значения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ постепенно снижались и варьировали от -5 до $-16,2\text{‰}$ для $\delta^{18}\text{O}$ и от -44 до $-118,4\text{‰}$ для $\delta^2\text{H}$, и только 6 октября, для осадков смешанного типа получены наиболее низкие значения: -20‰ для $\delta^{18}\text{O}$

и $-156,9\text{‰}$ для $\delta^2\text{H}$. Ноябрь и декабрь 2019 г. можно считать теплыми по сравнению с аналогичным периодом в 2017 и 2018 гг., температура воздуха в дни выпадения осадков, в основном, была выше 0°C , только в течение пяти дней она опускалась до значений -2 , -3°C . Осадки выпадали, как правило, в виде дождя или дождя со снегом, значения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ были близки к величинам октября и варьировали от $-4,8$ до -18‰ и от $-25,6$ до $-133,2\text{‰}$ соответственно.

Взаимосвязь изотопного состава осадков с климатическими параметрами. Зависимость значений $\delta^{18}\text{O}$ от температуры воздуха. Закономерный сезонный ход значений $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ обусловлен температурной зависимостью, которая выражается линейным уравнением и значимым коэффициентом корреляции как для ежедневных проб, так и для среднемесячных значений (рис. 2). Для ежедневных проб коэффициент $\Delta\delta^{18}\text{O}/\Delta T_{\text{возд}}$ составил $0,46\text{‰}/^\circ\text{C}$ для 2017 г., $0,42\text{‰}/^\circ\text{C}$ для 2018 г. и $0,43\text{‰}/^\circ\text{C}$ для 2019 г., значение достоверности аппроксимации R^2 варьировало от $0,57$ до $0,64$. Для среднемесячных значений $\delta^{18}\text{O}$ и $T_{\text{возд}}$ получены следующие величины: $0,37\text{‰}/^\circ\text{C}$ для 2017 г., $0,39\text{‰}/^\circ\text{C}$ для 2018 г. и $0,34\text{‰}/^\circ\text{C}$ для 2019 г., при заметно более высоких значениях R^2 от $0,78$ до $0,84$.

Сравнение с полученными ранее данными по 2014–2016 гг. [Васильчук и др., 2021; Чижова и др., 2017] показывает, что коэффициент связи $\delta^{18}\text{O}-T_{\text{возд}}$ для среднемесячных значений составлял: $0,33\text{‰}/^\circ\text{C}$, $R^2 = 0,72$ (2014 г.), $0,45\text{‰}/^\circ\text{C}$, $R^2 = 0,91$ (2015 г.) и $0,47\text{‰}/^\circ\text{C}$, $R^2 = 0,84$ (2016 г.). Для 1970–2014 гг. этот коэффициент для среднемесячных значений составлял: для 1970–1979 гг. – $0,34\text{‰}/^\circ\text{C}$ и для 2005–2014 гг. – $0,44\text{‰}/^\circ\text{C}$ [Zykin et al., 2021].

Таким образом, значения коэффициента связи средних значений $\delta^{18}\text{O}$ с температурой воздуха за все периоды наблюдений за изотопным составом осадков (1970–1979, 2005–2014 и 2014–2019 гг.) составляли от $0,33$ до $0,47\text{‰}/^\circ\text{C}$, при этом наиболее выраженная связь отмечалась в 2015–2016 гг., наименее выраженная – в 1970–1979 гг. и 2014 г.

В глобальном масштабе для среднемесячных значений зависимость $\delta^{18}\text{O}/T$ выражается коэффициентами от $0,5\text{‰}/^\circ\text{C}$ в высоких широтах до $0\text{‰}/^\circ\text{C}$ в низких [Gat et al., 2001]. Для осадков Европы было установлено соотношение $0,58\text{‰}/^\circ\text{C}$ [Rozanski et al., 1992]. По Австрийской сети станций GNIP за 30-летний период наблюдений получено значение коэффициента корреляции $\delta^{18}\text{O}/T$ в осадках, равное $0,39\text{‰}/^\circ\text{C}$ при высоком значении $R^2 = 0,85$ [Hager, Foelsche, 2015].

В общих чертах установленная нами для Москвы зависимость изотопного состава кислорода от температуры приземного слоя воздуха отражает близкую степень континентальности с удаленными от побережья европейскими регионами.

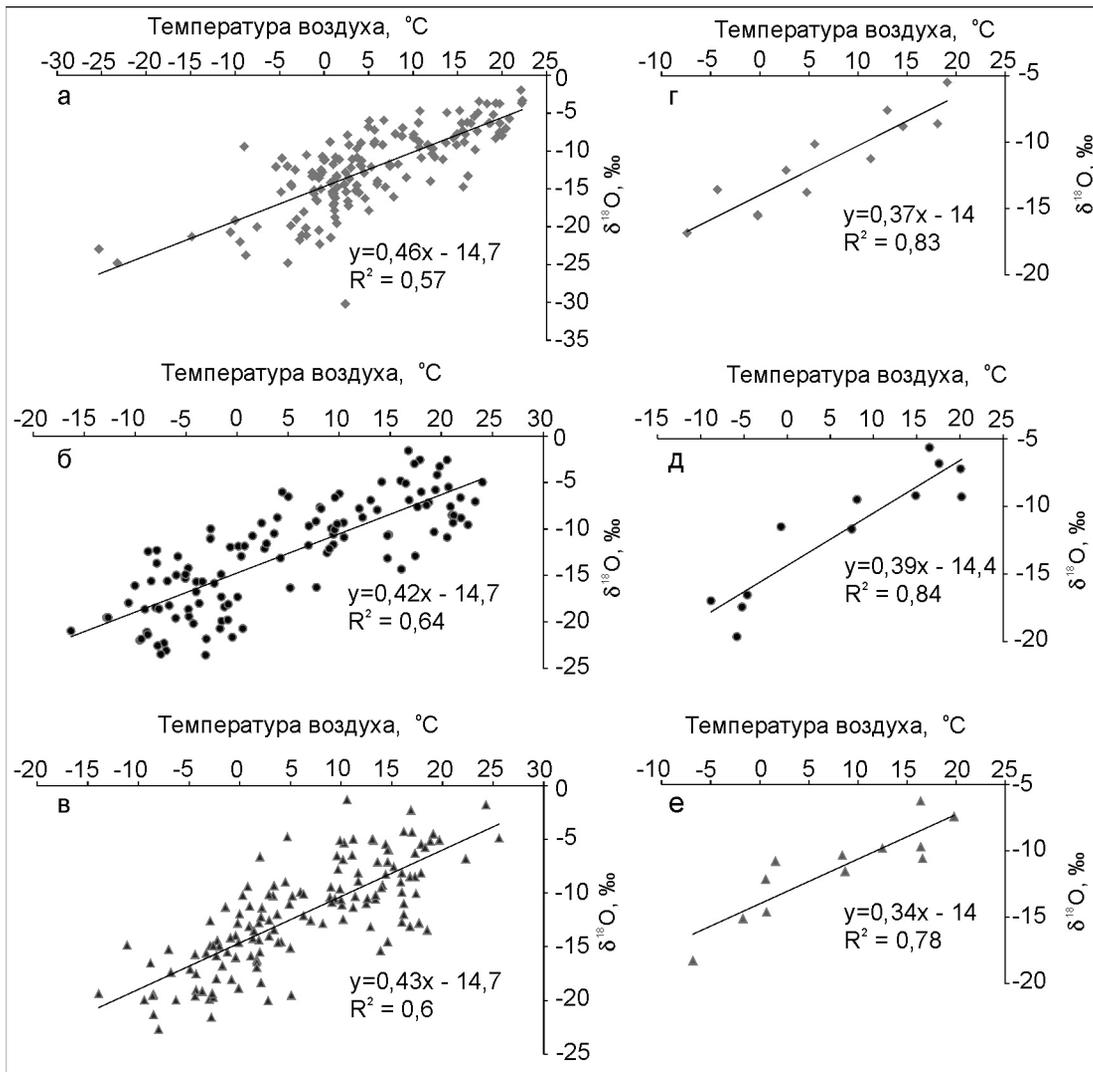


Рис. 2. Зависимость значений $\delta^{18}\text{O}$ осадков от приземной температуры воздуха для ежедневных проб (а – 2017 г.; б – 2018 г.; в – 2019 г.) и для среднемесячных проб (г – 2017 г.; д – 2018 г.; е – 2019 г.)

Fig. 2. The $\delta^{18}\text{O}$ – air temperature relationship for daily precipitation events (а – 2017; б – 2018; в – 2019) and for monthly averaged data (г – 2017; д – 2018; е – 2019)

Зависимость значений $\delta^{18}\text{O}$ от количества осадков. Для исследуемого периода 2017–2019 гг. не выявлена корреляция значений $\delta^{18}\text{O}$ в осадках с их количеством (рис. 3). При этом также невозможно выделить сезон года, в течение которого эта корреляция была бы прослежена. Скорее всего, это обусловлено неравномерным распределением суточного количества осадков, прохождением циклонов и перемешиванием воздушных масс, что значительно влияет на изотопный состав осадков.

Можно отметить, что отсутствие корреляции $\delta^{18}\text{O}$ – количество осадков отмечалось для европейских стран, близких к европейской части России по распределению количества осадков в течение года, например, Словении, Румынии [Vreča et al., 2005; Puscas et al., 2013]. В то же время для стран Европы с более засушливым климатом в летние периоды,

когда количество осадков заметно ниже, а значения $\delta^{18}\text{O}$ выше, чем зимой, отмечается выраженная отрицательная корреляция параметров $\delta^{18}\text{O}$ – количество осадков, например, для осадков Мадрида установлена линейная зависимость в $-0,13\text{‰}/1\text{ мм}$ при $R^2 = 0,88$ [Araguas-Araguas, Diaz Teijeiro, 2005].

Соотношение $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ в осадках. Значения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ осадков Москвы аппроксимируются уравнениями: $\delta^2\text{H} = 7,7\delta^{18}\text{O} + 5,9$ для 2017 г., $\delta^2\text{H} = 8\delta^{18}\text{O} + 12,5$ для 2018 г. и $\delta^2\text{H} = 7,5\delta^{18}\text{O} + 4,8$ для 2019 г. (рис. 4). В 2018 г. локальная линия метеорных вод (ЛЛМВ) для Москвы наиболее близка к ГЛМВ, которая описывается уравнением $\delta^2\text{H} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$.

Если рассматривать все осадки 2017–2019 гг., то уравнение зависимости $\delta^2\text{H}$ – $\delta^{18}\text{O}$ будет иметь вид: $\delta^2\text{H} = 7,7\delta^{18}\text{O} + 7,6$, при $R^2 = 0,97$. Сопоставление с данными для более ранних периодов по-

казывает, что за 1975–1979 гг. для осадков Москвы получена зависимость $\delta^2\text{H} = 6,1\delta^{18}\text{O} - 23$ ($R^2 = 0,87$), за 2005–2014 гг. – зависимость $\delta^2\text{H} = 6,9\delta^{18}\text{O} - 11,3$ ($R^2 = 0,9$) [Zykin et al., 2021], т. е. в 2017–2019 гг. соотношение изотопного состава кислорода и водорода наиболее близко к таковому для ГЛМВ, что указывает на формирование изотопного состава осадков в условиях, близких к равновесным. При этом для летних месяцев, к которым можно отнести месяцы с доминирующей среднесуточной температурой воздуха выше 0°C (май–сентябрь), наклон ЛЛМВ немного ниже, чем для зимних, к которым отнесены месяцы с

устойчивой $T_{\text{ср.сут.}}$ ниже 0°C (ноябрь–март), что обусловлено более низкой влажностью воздуха в летнее время и возможным испарением осадков. Подобные различия в наклонах ЛЛМВ для летних и зимних осадков были отмечены для европейских стран, например, Румынии [Varlam et al., 2020; Puscas et al., 2013]; для средиземноморского региона по данным 62 станций показано, что влияние испарения на изотопный состав осадков наиболее выражено в западной части и на севере Африки (наклон ЛЛМВ около 6) и заметно снижается в альпийских предгорьях Италии, где наклон ЛЛМВ составил 8–8,3 [Hatvani et al., 2023].

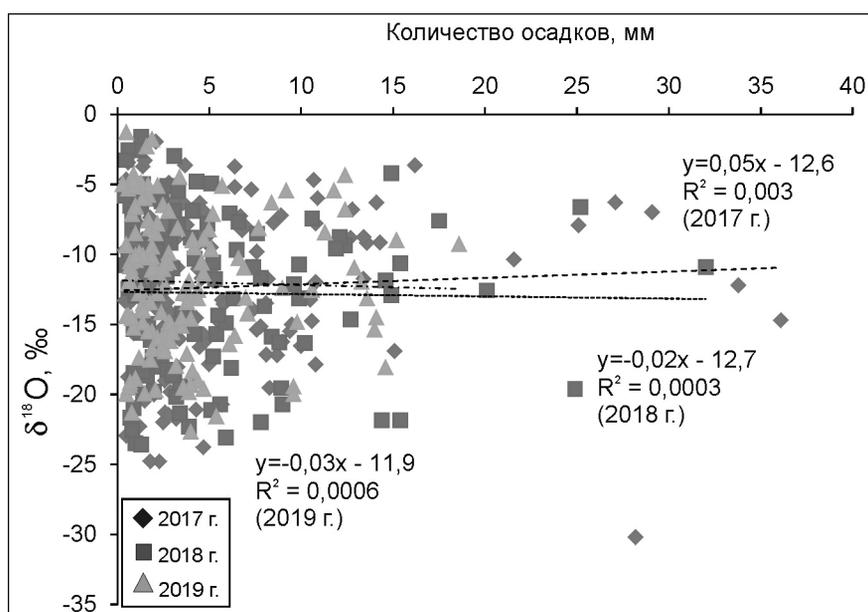


Рис. 3. Соотношение значений $\delta^{18}\text{O}$ и количества осадков для ежедневных проб 2017–2019 гг.

Fig. 3. The $\delta^{18}\text{O}$ – amount relationship for daily precipitation events in 2017–2019

Вариации значений d_{exc} в осадках. Величины d_{exc} в осадках, прежде всего, отражают условия в источнике формирования водяного пара, при этом низкие величины d_{exc} объясняются высокими значениями относительной влажности над поверхностью океана и наоборот, более высокие значения d_{exc} соответствуют более низкой влажности в источнике [Pfahl, Sodemann, 2014; Aemisegger, 2018]. Вторичное испарение осадков в процессе их выпадения, отмечаемое в летние месяцы, часто приводит к формированию низких значений d_{exc} в осадках как, например, было прослежено для осадков на 17 станциях в Румынии для периода 2012–2014 гг. [Nagavciuc et al., 2022].

Значения дейтериевого эксцесса в осадках Москвы за три исследованные года варьировали от $-10,2$ до $36,9\%$. Среднее арифметическое значение d_{exc} по всем осадкам за три года исследований составило 11% , а среднее отклонение – $6,9\%$, поэтому за

низкие были приняты все значения d_{exc} ниже $4,1\%$, а за высокие – все значения выше $17,9\%$ (в публикации [Klein et al., 2015] за критерий высоких и низких значений принимают $\pm 2\sigma$ от средней величины). Всего из 420 случаев осадков за 2017–2019 гг. было 57 случаев с низкими d_{exc} и 62 – с высокими d_{exc} . То есть 72% случаев – это осадки со средними $d_{\text{exc}} \pm 2\sigma$, а 28% случаев – осадки с высокими и низкими d_{exc} . Это достаточно высокая степень внутригодовых вариаций при большом диапазоне величины дейтериевого эксцесса.

Низкие величины d_{exc} , как правило, характерные для летних сезонов, отмечались в июне – августе 2017–2019 гг., что связано, скорее всего, с подоблачным испарением в условиях низкой относительной влажности и высоких температур. В зимние месяцы (с октября по апрель) преобладали высокие значения d_{exc} . Подобное сезонное распределение значений

d_{exc} в осадках Москвы отмечалось и ранее: за 2005–2014 гг. наиболее высокие значения d_{exc} получены для осадков зимних месяцев; наиболее низкие значения характерны для периода с апреля по август, что объясняется влиянием испарения [Zykin et al., 2021].

Однако необычно низкие значения d_{exc} были отмечены в осадках в январе 2018 г. (среднее значение 6,7‰) и в октябре 2019 г. (среднее значение 7,1‰), что не может быть связано с подоблачным испарением. Вероятнее всего, низкие значения d_{exc} это результат условий в источнике пара и, возможно, в

путях поступления воздушных масс к Москве. Для осадков с низкими значениями d_{exc} в 2017–2018 гг. обратные траектории свидетельствуют о поступлении воздуха из Северной Атлантики, из континентальной Канады, из высоких широт Арктики, с акватории Карского моря и континентальных районов Западной Сибири. В этих случаях воздушные массы получали влагу из ближайших пространств открытой воды в Арктике, что обусловило низкие величины d_{exc} , связанные с низкой температурой воды и высокой относительной влажностью.

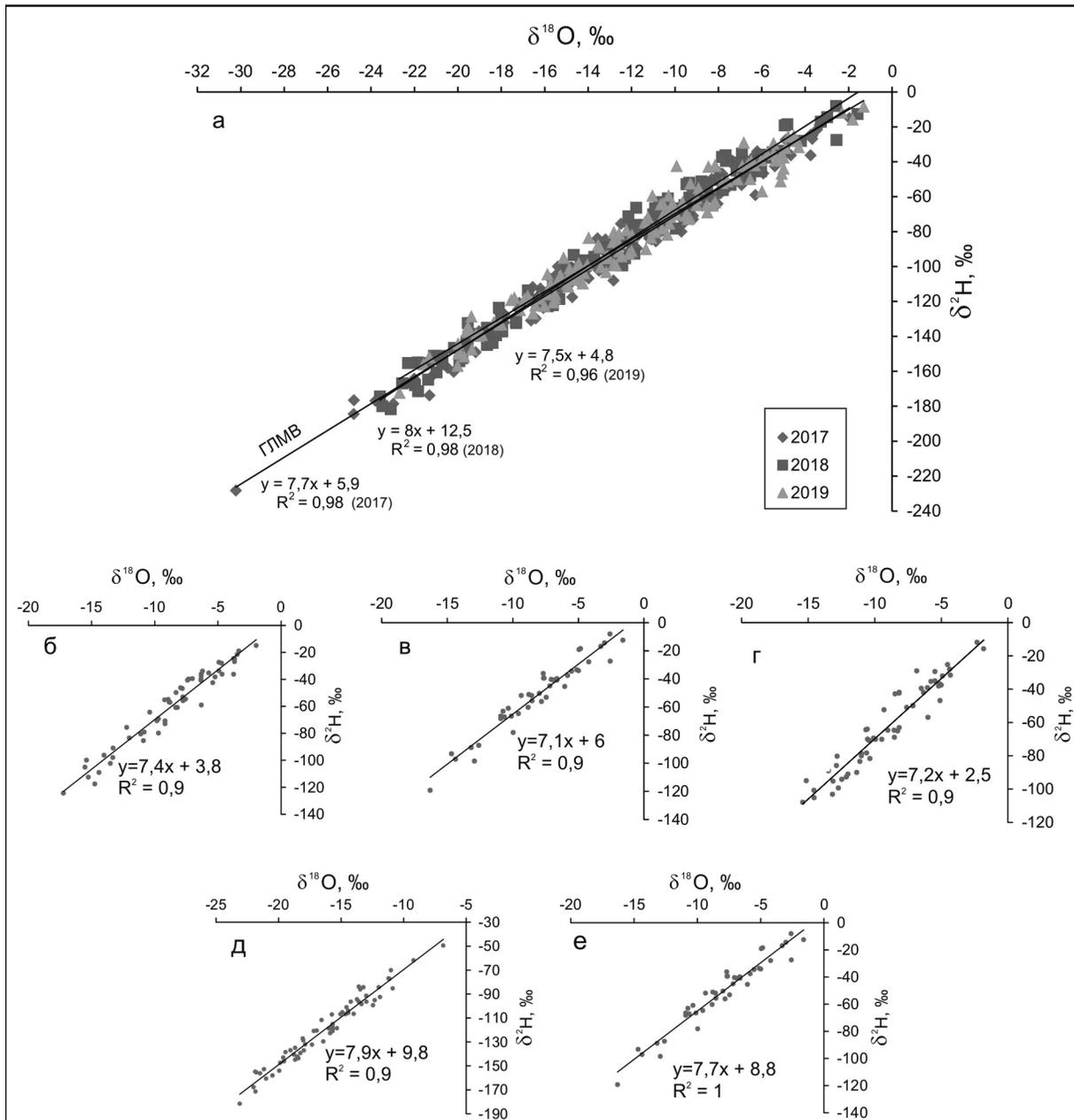


Рис. 4. Соотношение значений $\delta^2\text{H}$ – $\delta^{18}\text{O}$ в осадках за весь год для 2017, 2018 и 2019 гг. (а) и для теплых (май–сентябрь; б–г) и холодных (ноябрь–март; д–е) сезонов: б – 2017 г.; в – 2018 г.; г – 2019 г.; д – 2017–2018 гг.; е – 2018–2019 гг.

Fig. 4. The $\delta^2\text{H}$ – $\delta^{18}\text{O}$ ratio in precipitation for the entire year of 2017, 2018 and 2019 (a) and for the warm (May–September; б–г) and cold (November–March; д–е) seasons: б – 2017; в – 2018; г – 2019; д – 2017–2018; е – 2018–2019

Для ряда европейских городов было установлено, что величины d_{exc} в осадках в осенне-зимний сезон выше, чем в весенне-летний [Fröhlich et al., 2002, Duliński et al., 2019]. В целом для Европейского континента характерна сезонность в распределении d_{exc} с более высокими значениями d_{exc} с октября по январь и более низкими – с февраля по август, а для осадков Москвы такая закономерность не выявлена. К тому же, для Западной Европы было показано изменение среднегодовых значений d_{exc} в 1976–1991 гг. (по сравнению с периодом наблюдений 1961–1975 гг.), указывающее на усиление влияния северной Атлантики как источника влаги и увеличения скорости переноса влаги над континентом [Власова, Ферронский, 2008]. По нашим данным, северная часть Атлантического океана являлась источником не более 26% осадков, выпадающих в Москве в 2017–2018 гг. Это может говорить о том, что Москва, несмотря на близкие значения коэффициентов связи $\delta^{18}\text{O}/T_{возд}$ с европейскими городами, имеет несколько другую картину формирования осадков.

ВЫВОДЫ

Получены новые данные об изотопном составе кислорода и водорода для каждого эпизода выпадения атмосферных осадков в Москве в течение 2017–2019 гг.

Наиболее изотопно тяжелые осадки (со значениями $\delta^{18}\text{O}$ до -2 , -4‰ и $\delta^2\text{H}$ до -15 , -40‰) выпадали с мая по август, наиболее изотопно легкие (со значениями $\delta^{18}\text{O}$ до -20 , -25‰ и $\delta^2\text{H}$ до -160 , -180‰) – в декабре–феврале.

Благодарность. Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-77-30004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Васильчук Ю.К., Буданцева Н.А., Васильчук Д.Ю., Еремина И.Д., Блудушкина Л.Б. Вариации значений $\delta^{18}\text{O}$ и содержание водорастворимых солей в атмосферных осадках Москвы в 2014–2016 гг. // Вестн. моск. ун-та. Сер. 5. Геогр. 2021. № 2. С. 35–43.
- Власова Л.С., Ферронский В.И. Влагоперенос над Западной Европой и его связь с колебаниями климата по данным об изотопном составе осадков // Водные ресурсы. 2008. Т. 35. № 5. С. 525–545.
- Чижова Ю.Н., Еремина И.Д., Буданцева Н.А., Суркова Г.В., Васильчук Ю.К. Содержание ^{18}O в атмосферных осадках Москвы в 2014 г. // Метеорология и гидрология. 2017. № 1. С. 78–90.
- Aemisegger F. On the link between the North Atlantic storm track and precipitation deuterium excess in Reykjavik, *Atmospheric Science Letters*, 2018, vol. 19, iss. 12, p. 1–9, DOI: 10.1002/asl.865.
- Araguas-Araguas L.J., Diaz Teijeiro M.F. Isotope composition of precipitation and water vapour in the Iberian Peninsula, *Isotopic composition of precipitation in the Mediterranean Basin in relation to air circulation patterns and climate*, Final report of a coordinated research project, 2000–2004, 2005, p. 173–191.
- Craig H. Isotopic variations in meteoric waters, *Science*, 1961, vol. 133(3465), p. 1702–1703.
- Dansgaard W. Stable isotopes in precipitation, *Tellus*, 1964, no. 16, p. 436–468, DOI: 10.1111/j.2153-3490.1964.tb00181.x.
- Duliński M., Róžański K., Pierchala A. et al. Isotopic composition of precipitation in Poland: a 44-year record, *Acta Geophys.*, 2019, vol. 67, p. 1637–1648.
- Fricke H.C., O’Neil J.R. The correlation between $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of meteoric water and surface temperature: its use in investigating terrestrial climate change over geologic time, *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, vol. 170, no. 3, p. 181–196, DOI: 10.1016/s0012-821x(99)00105-3.
- Fröhlich K., Gibson J.J., Aggarwal P.K. Deuterium excess in precipitation and its climatological significance, *Pro-*

Изотопный состав осадков хорошо коррелирует с температурой приземного слоя воздуха. Для среднемесячных значений $\delta^{18}\text{O}_{осадки}$ и $T_{возд}$ для 2017–2019 гг. получены коэффициенты от 0,34 до 0,39‰/°C, что хорошо согласуется с данными предыдущего трехлетия (2014–2016), для которого получены коэффициенты от 0,33 до 0,47‰/°C.

Соотношение $\delta^2\text{H}-\delta^{18}\text{O}$ в осадках описывается уравнением $\delta^2\text{H} = 7,7 \delta^{18}\text{O} + 7,6$, что близко к уравнению глобальной линии метеорных вод. В летние месяцы, когда на изотопный состав заметное влияние оказывает подоблачное испарение, наклон линии $\delta^2\text{H}-\delta^{18}\text{O}$ меньше, чем в течение зимних месяцев.

Для большинства проб осадков (72%) получены средние значения дейтериевого эксцесса ($11 \pm 6,9\text{‰}$), в 28% осадков отмечены высокие (от 17,6 до 36,9‰) и низкие (от $-10,2$ до 4,1‰) значения d_{exc} . Низкие величины d_{exc} , как правило, типичны для июня – августа, для зимних месяцев (с октября по апрель) получены преимущественно более высокие значения d_{exc} , что согласуется с ранее полученными данными для 2005–2014 гг. Необычно низкие среднемесячные значения d_{exc} , полученные для января 2018 г. (среднее значение $d_{exc} = 6,7\text{‰}$) и октября 2019 г. (среднее значение $d_{exc} = 7,1\text{‰}$), скорее всего, обусловлены поступлением воздушных масс из высоких широт Арктики, где они формировались над акваторией с низкой температурой воды и высокой относительной влажностью.

- ceedings of the study of environmental change using isotope techniques, *International Atomic Energy Agency*, Vienna, 2002, p. 54–66.
- Fröhlich K., Kralik W., Papesch W. et al. Deuterium excess in precipitation of Alpine regions – moisture recycling, *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 2008, vol. 44, no. 1, p. 61–70, DOI: 10.1080/10256010801887208.
- Gat J.R., Mook W.G., Rozanski K., Fröhlich K. *Environmental isotopes in the hydrological cycle: Principles and applications*, Paris, UNESCO, 2001, vol. 2.
- Hager B., Foelsche U. Stable isotope composition of precipitation in Austria, *Austrian journal of Earth Sciences*, 2015, vol. 108, p. 2–14, DOI: 10.17738/ajes.2015.0012.
- Hatvani I.G., Smati A.E., Erdélyi D. et al. Modeling the spatial distribution of the meteoric water line of modern precipitation across the broader Mediterranean region, *Journal of Hydrology*, 2023, vol. 617, part B, 128925, DOI: 10.1016/j.jhydrol.2022.128925.
- Klein E.S., Cherry J.E., Young J. et al. Arctic cyclone water vapor isotopes support past sea ice retreat recorded in Greenland ice, *Science Reports*, 2015, no. 5, p. 10295.
- Nagavciuc V., Perşoiu A., Bădăluță C.-A. et al. Defining a precipitation stable isotope framework in the wider Carpathian Region, *Water*, 2022, vol. 14, p. 2547, DOI: 10.3390/w14162547.
- Pfahl S., Sodemann H. What controls deuterium excess in global precipitation? *Climate of the Past*, 2014, vol. 10, p. 771–781, DOI: 10.5194/cp-10-771-2014.
- Puscas R., Feurdean V., Simon V. Stable isotopes composition of precipitation fallen over Cluj-Napoca, Romania, between 2009–2012, *AIP Conference Proceedings*, 2013, 1565, 308, DOI: 10.1063/1.4833751.
- Putman A.L., Fiorella R.P., Bowen G.J., Cai Z. A global perspective on local meteoric water lines: meta-analytic insight into fundamental controls and practical constraints, *Water Resources Research*, 2019, vol. 55, no. 8, p. 6896–6910, DOI: 10.1029/2019WR025181.
- Rozanski K., Araguás-Araguás L., Gonfiantini R. Relation between long-term trends of oxygen-18 isotope composition of precipitation and climate, *Science*, 1992, vol. 258, p. 981–985, DOI: 10.1126/science.258.5084.981.
- Varlam C., Dului O.G., Ionete R.E., Costinel D. Time series analysis of the $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ and d_{excess} values in correlation with monthly temperature, relative humidity and precipitation in Râmnicu Vâlcea, Romania: 2012–2018, *Geological Society, London, Special Publications*, 2021, vol. 507, iss. 1, p. 77–89, DOI: 10.1144/SP507-2020-56.
- Vreča P., Kanduč T., Žigon S., Trkov Z. Isotopic composition of precipitation in Slovenia, *Isotopic composition of precipitation in the Mediterranean Basin in relation to air circulation patterns and climate*, Final report of a coordinated research project, 2000–2004, 2005, p. 157–173.
- Zykin N.N., Tokarev I.V., Vinograd N.A. Monitoring of stable isotopes ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$) in precipitations of Moscow city (Russia): Comparison for 2005–2014 and 1970–1979 periods // *Вестник Санкт-Петербургского гос. ун-та. Науки о Земле*. 2021. Т. 66. № 4. С. 723–733. DOI: 10.21638/spbu07.2021.405.

Поступила в редакцию 22.05.2023

После доработки 11.07.2023

Принята к публикации 06.10.2023

VARIATIONS OF $\delta^{18}\text{O}$ AND $\delta^2\text{H}$ VALUES OF PRECIPITATION IN MOSCOW FROM 2017 TO 2019

**Yu.K. Vasil'chuk¹, N.A. Budantseva², J.Yu. Vasil'chuk³, A.C. Vasil'chuk⁴,
I.D. Eremina⁵, Yu.N. Chizhova⁶**

^{1–5} *Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geography,*

⁶ *Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS, Institute of Geography RAS*

¹ *Department of Landscape Geochemistry and Soil Geography Professor,
D.Sc. in Geology and Mineralogy; e-mail: vasilch@geol.msu.ru*

² *Department of Landscape Geochemistry and Soil Geography Senior Scientific Researcher,
Ph.D. in Geography; e-mail: nadin.budanceva@mail.ru*

³ *Department of Landscape Geochemistry and Soil Geography Junior Scientific Researcher;
e-mail: jessica.vasilchuk@gmail.com*

⁴ *Laboratory of Geoecology of the North, Leading Scientific Researcher,
D.Sc. in Geography; e-mail: alla-vasilch@yandex.ru*

⁵ *Department of Meteorology and Climatology, Leading Scientific Researcher,
Ph.D. in Chemistry; e-mail: meteo@rambler.ru*

⁶ *Senior Scientific Researcher, Ph.D. in Geography; e-mail: eacentr@yandex.ru*

To reveal variations in the isotopic composition of O and H in the atmospheric precipitation in Moscow and the processes influencing the isotope composition, all events of precipitation in 2017–2019 were sampled at the Meteorological Observatory of the Moscow State University: 158 samples in 2017, 119 samples in 2018 and 143 samples in 2019. The study is a prolongation of continuous measurements of the isotope composition

of precipitation, started by authors in 2014. The study of the isotope composition of precipitation at the MSU Meteorological Observatory was supported by the IAEA and became a part of the Global Network of Isotopes in Precipitation (GNIP) database. It has been found that the intra-annual variability of the isotope composition of precipitation has a pronounced seasonality. The most isotopically heavy precipitation falls from May to August, and the most isotopically light precipitation at December–February, mainly due to seasonal air temperature variations. The ratio of the average monthly $\delta^{18}\text{O}$ values in precipitation and air temperature for the study period varied from 0.34 to 0.39‰/°C, which is consistent with the previously obtained data for precipitation in Moscow. The $\delta^2\text{H}$ – $\delta^{18}\text{O}$ ratio in precipitation was close to that of the Global Meteoric Water Line, pointing to the equilibrium conditions during precipitation formation. It was established that in the summer months isotopic composition is significantly influenced by undercloud evaporation. The deuterium excess values in precipitation are not markedly seasonal; however, lower d_{exc} values (below the 3-year average of 11‰) are typical for the summer months (July–August). It is most likely due to undercloud evaporation in conditions of low relative humidity and high air temperatures. Higher d_{exc} values (above 11‰) prevailed from October to April.

Keywords: stable isotopes of oxygen, stable isotopes of hydrogen, deuterium excess, air temperature

Acknowledgements. The research was financially supported by the Russian Science Foundation (project no. 19-17-30004).

REFERENCES

- Aemisegger F. On the link between the North Atlantic storm track and precipitation deuterium excess in Reykjavik, *Atmospheric Science Letters*, 2018, vol. 19, iss. 12, p. 1–9, DOI: 10.1002/asl.865.
- Araguas-Araguas L.J., Diaz Teijeiro M.F. Isotope composition of precipitation and water vapour in the Iberian Peninsula, *Isotopic composition of precipitation in the Mediterranean Basin in relation to air circulation patterns and climate*, Final report of a coordinated research project, 2000–2004, 2005, p. 173–191.
- Chizhova Ju.N., Eremina I.D., Budantseva N.A., Surkova G.V., Vasil'chuk Yu.K. Concentration of ^{18}O in precipitation over Moscow in 2014, *Russian Meteorology and Hydrology*, 2017, vol. 42, no. 1, p. 54–63, DOI:10.3103/S1068373917010071.
- Craig H. Isotopic variations in meteoric waters, *Science*, 1961, vol. 133(3465), p. 1702–1703.
- Dansgaard W. Stable isotopes in precipitation, *Tellus*, 1964, no. 16, p. 436–468, DOI: 10.1111/j.2153-3490.1964.tb00181.x.
- Duliński M., Róžański K., Pierchała A. et al. Isotopic composition of precipitation in Poland: a 44-year record, *Acta Geophys*, 2019, vol. 67, p. 1637–1648.
- Fricke H.C., O'Neil J.R. The correlation between $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of meteoric water and surface temperature: its use in investigating terrestrial climate change over geologic time, *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, vol. 170, no. 3, p. 181–196, DOI: 10.1016/s0012-821x(99)00105-3.
- Fröhlich K., Gibson J.J., Aggarwal P.K. Deuterium excess in precipitation and its climatological significance, *Proceedings of the study of environmental change using isotope techniques*, International Atomic Energy Agency, Vienna, 2002, p. 54–66.
- Fröhlich K., Kralik W., Papesch W. et al. Deuterium excess in precipitation of Alpine regions – moisture recycling, *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 2008, vol. 44, no. 1, p. 61–70, DOI: org/61-70.10.1080/10256010801887208.
- Gat J.R., Mook W.G., Rozanski K., Fröhlich K. *Environmental isotopes in the hydrological cycle: Principles and applications*, Paris, UNESCO, 2001, vol. 2.
- Hager B., Foelsche U. Stable isotope composition of precipitation in Austria, *Austrian journal of Earth Sciences*, 2015, vol. 108, p. 2–14, DOI: 10.17738/ajes.2015.0012.
- Hatvani I.G., Smati A.E., Erdélyi D. et al. Modeling the spatial distribution of the meteoric water line of modern precipitation across the broader Mediterranean region, *Journal of Hydrology*, 2023, vol. 617, part B, 128925, DOI: 10.1016/j.jhydrol.2022.128925.
- Klein E.S., Cherry J.E., Young J. et al. Arctic cyclone water vapor isotopes support past sea ice retreat recorded in Greenland ice, *Science Reports*, 2015, no. 5, p. 10295.
- Nagavciuc V., Perşoiu A., Bădăluță C.-A. et al. Defining a precipitation stable isotope framework in the wider Carpathian Region, *Water*, 2022, vol. 14, p. 2547, DOI: 10.3390/w14162547.
- Pfahl S., Sodemann H. What controls deuterium excess in global precipitation? *Climate of the Past*, 2014, vol. 10, p. 771–781, DOI: 10.5194/cp-10-771-2014.
- Puscas R., Feurdean V., Simon V. Stable isotopes composition of precipitation fallen over Cluj-Napoca, Romania, between 2009–2012, *AIP Conference Proceedings*, 2013, 1565, 308, DOI: 10.1063/1.4833751.
- Putman A.L., Fiorella R.P., Bowen G.J., Cai Z. A global perspective on local meteoric water lines: meta-analytic insight into fundamental controls and practical constraints, *Water Resources Research*, 2019, vol. 55, no. 8, p. 6896–6910, DOI: 10.1029/2019WR025181.
- Rozanski K., Araguás-Araguás L., Gonfiantini R. Relation between long-term trends of oxygen-18 isotope composition of precipitation and climate, *Science*, 1992, vol. 258, p. 981–985, DOI: 10.1126/science.258.5084.981.
- Varlam C., Dului O.G., Ionete R.E., Costinel D. Time series analysis of the $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ and d_{excess} values in correlation with monthly temperature, relative humidity and precipitation in Râmnicu Vâlcea, Romania: 2012–2018, *Geological Society, London, Special Publications*, 2021, vol. 507, iss. 1, p. 77–89, DOI: 10.1144/SP507-2020-56.
- Vasil'chuk Yu.K., Budantseva N.A., Vasil'chuk J.Yu., Eremina I.D., Bludushkina L.B. Variacii znachenij $\delta^{18}\text{O}$ i sodержanie vodorastvorimyh solej v atmosferyh osadkah Moskvyy v 2014–2016 gg. [Variations of the $\delta^{18}\text{O}$ values and water-soluble salts in precipitation in Moscow during 2014 to 2016], *Vestn. Mosk. un-ta, Ser. 5, Geogr.*, 2021, no. 2, p. 35–43. (In Russian)
- Vlasova L.S., Ferronskii V.I. Water transport over Western Europe and its correlation with climate variations based

- on precipitation isotopic composition, *Water Resources*, 2008, vol. 35, no. 5, p. 502–521.
- Vreča P., Kanduč T., Žigon S., Trkov Z. Isotopic composition of precipitation in Slovenia, *Isotopic composition of precipitation in the Mediterranean Basin in relation to air circulation patterns and climate*, Final report of a coordinated research project, 2000–2004, 2005, p. 157–173.
- Zykin N.N., Tokarev I.V., Vinograd N.A. Monitoring of stable isotopes ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$) in precipitations of Moscow city (Russia): Comparison for 2005–2014 and 1970–1979 periods, *Vestnik of Saint Petersburg Un-ty, Earth Sciences*, 2021, vol. 66, no. 4, p. 723–733, DOI: 10.21638/spbu07.2021.405.

Received 22.05.2023

Revised 11.07.2023

Accepted 06.10.2023