

# Морские, речные и озёрные льды

УДК 551.466.7+551.465.7

## Выделение и поглощение CO<sub>2</sub> при образовании и таянии морского льда в высокоширотной Арктике

© 2012 г. А.П. Недашковский

Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, Владивосток  
nealpa@mail.ru

Статья принята к печати 13 сентября 2011 г.

Арктический бассейн, диоксид углерода, морской лёд, обмен океан–атмосфера.  
Air–sea exchange, Arctic ocean, carbon dioxide, sea ice.

Рассмотрена карбонатная система арктического морского льда. Наблюдения выполнены в 2007–2008 гг. в котловине Нансена на дрейфующей станции «Северный Полюс-35». Установлено, что в толще исследуемого льда отношения общей щёлочности (*TA*) и общего неорганического углерода (*TC*) к солёности, а также отношение *TA/TC* равны соответствующим отношениям в подлёдной воде. В молодом и однолетнем льду в верхнем тонком слое, включая снег на поверхности, наблюдаются отклонения от этой закономерности. В снегу значение *TA/TC* приближается к двум, что свидетельствует о разложении гидрокарбоната кальция и удалении образующегося углекислого газа. Потеря CO<sub>2</sub> вызвана его эмиссией в атмосферу. Плотность потока эмиссии – около 0,02 моль/м<sup>2</sup> за сезон. В воде, образующейся при таянии однолетнего льда, содержание CO<sub>2</sub> невелико. Возможный сток атмосферного углекислого газа при таянии льда составляет 0,05–0,07 моль/м<sup>2</sup> за сезон.

### Введение

Морской лёд влияет на углеродный цикл [2]. С одной стороны, ледяной покров препятствует обмену CO<sub>2</sub> между океаном и атмосферой, с другой стороны – с образованием льда связывают перенос атмосферного CO<sub>2</sub> в глубинные слои океана [13]. На цикл углерода могут влиять биологические процессы [5], протекающие в морском льду. Вместе с тем на углеродный цикл оказывают действие и физико-химические процессы, протекающие при формировании, росте и таянии морского льда. В первую очередь это связано с возможностью протекания в воде, захваченной льдом, реакции



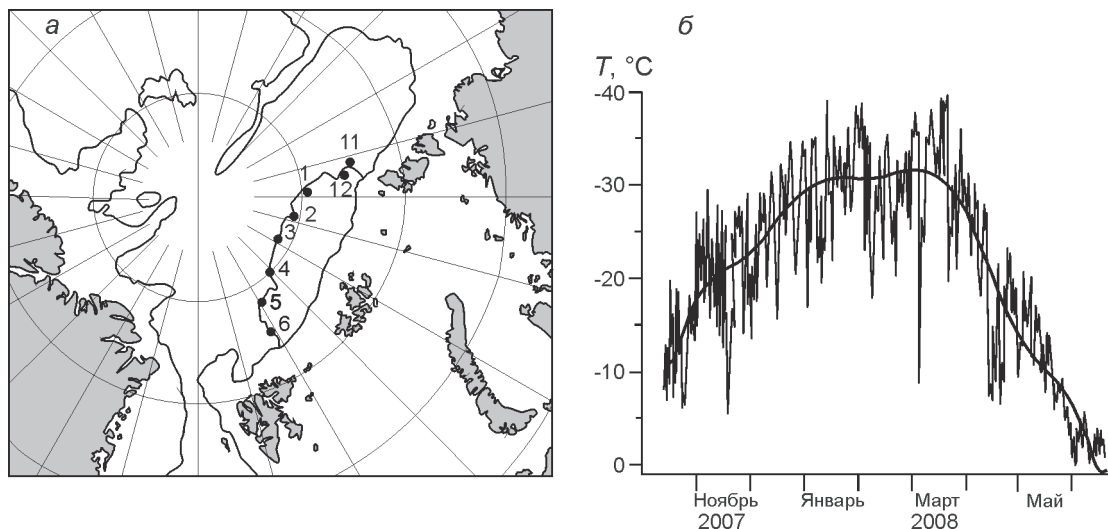
В лабораторных условиях икаит (CaCO<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) был обнаружен методом ядерного магнитного резонанса при замораживании Копенгагенской «нормальной» морской воды [19]. В настоящее время икаит найден в природном льду Антарктики и Арктики [14, 15]. Предполагается, что в процессе опреснения морского льда CaCO<sub>3</sub> остаётся во льду. CO<sub>2</sub>, согласно одной точке зрения, остаётся в рассоле, при стоке которого морская вода обогащается углекислым газом [16, 21]; по другой точке зрения [1, 4], при образовании морского льда углекислый газ выделяется в атмосферу.

Влияние физико-химических процессов, протекающих во льду, на углеродный цикл исследовано недостаточно. Имеется лишь ограниченное число наблюдений на отдельных участках акватории Северного Ледовитого океана. Количественных данных о содержании CaCO<sub>3</sub> в арктическом морском льду нет. Сведения о щёлочности морского льда противоречивы [6, 7, 10, 11, 12, 20]. Для расширения знаний в этой области необходимо изучение карбонатной системы морского льда в разных районах Мирового океана. В этой работе рассматриваются результаты исследований, выполненных нами в морском льду в котловине Нансена.

### Материалы и методы исследований

Наблюдения велись на дрейфующей станции «Северный Полюс-35» с ноября 2007 г. по июнь 2008 г. На рис. 1 показаны траектория дрейфа станции и изменение температуры воздуха во время дрейфа. Мы изучали: однолетний лёд; лёд, прошедший летнее таяние; лёд, образовавшийся на разводьях в районе станции.

В 18 кернах льда выполнен послойный анализ общей щёлочности (*TA*), солёности (*Sal*), содержания фосфатов и силикатов; в 10 кернах исследовано распределение общего неорганического углерода (*TC*), общей щёлочности и солёности. Большинство



**Рис. 1.** Траектория дрейфа станции «Северный Полюс-35» (а) и изменение температуры воздуха (б). Кружки указывают местоположение станции в начале каждого месяца; цифры – номера месяцев с ноября 2007 по июнь 2008 г.  
**Fig. 1.** The path of drifting station «North Pole-35» (a); air temperature variability during observation period (b). Circles indicate the station location at the beginning of each month; ciphers mark is the month number from November, 2007 to June, 2008

наблюдений выполнено в наиболее холодный период. Заключительный этап исследований проводился в период устойчивого повышения температуры, которое приводило к началу опреснения льда, но активного таяния ещё не наступало.

Перед бурением с поверхности льда собирали снег, для него выполнялись те же анализы, что и во льду. Характеристики снега учитывались при рассмотрении данных. Поверхность молодого и однолетнего льда, как правило, была покрыта тонким слоем снега, солёность которого выше солёности льда. Это объясняется тем, что при формировании льда на его поверхности образуется тонкая плёнка концентрированного рассола [18]. Процедуры отбора и подготовки образцов льда и снега приводятся в работе [8]. Все измерения вели в полевой лаборатории. Таяние льда (снега) проводили в пластиковых контейнерах при температуре воздуха в помещении 18–25 °С. В тех случаях, когда определяли только щёлочность, биогенные элементы и солёность, таяние выполнялось в контейнерах при свободном газообмене талой воды с воздухом помещения, концентрация CO<sub>2</sub> в котором составляла 1000–1500 ppm. Масса льда в контейнере – около 3 кг, время таяния – около суток. Содержание общего неорганического углерода определяли в талой воде, получаемой без газообмена с атмосферой. Образец льда массой 0,5–0,6 кг помещали в герметично закрываемый контейнер, который с помощью сифонной трубки заполняли водой. Использовалась законсервированная сулемой специально подготовленная подлёдная морская вода с известными значениями TC, TA и Sal, агрессивная

по отношению к возможной фазе CaCO<sub>3</sub> в морском льду. Жидкая фаза, образующаяся в контейнере после таяния льда, как правило, имела солёность около 20 psu и степень насыщения кальцитом 15–20%. Концентрация TC рассчитывалась по данным pH и TA в растворе, полученном в контейнере после таяния льда. Подробное описание методики определения TC, измерения pH, TA и солёности дано в работе [8]. Приведём средние характеристики подлёдной воды в области, где отбирались керны льда.

Массив (число измерений)	<i>m</i> = 69
Sal, psu	33,8±0,4
TA, мэкв/кг	2,25±0,02
TC, ммоль/кг	2,10±0,02
Концентрация CO <sub>2</sub> , равновесная с морской водой, ppm	280±20
Насыщение кальцитом, %	263±13 (234–287)
TA/TC	1,071±0,005
Si, мкмоль/кг	2,10±0,4
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , мкмоль/кг	0,44±0,05

Видно, что в районе исследований подлёдная вода не насыщена углекислым газом, пересыщена по отношению к кальциту и характеризуется низкими концентрациями биогенных элементов.

### Результаты исследований

Значения TA в талой воде, полученной в условиях свободного обмена CO<sub>2</sub> с атмосферой, и значения TA, рассчитанные по результатам измерений в жидкой фазе в герметичных контейнерах, в пределах точности измерений хорошо согласуются. Исключение составляют данные по определению TA в высокосо-

лёном снеге на поверхности льда. Здесь в некоторых случаях при прямых измерениях щёлочность ниже. Данное обстоятельство можно объяснить следующим. При таянии снега в открытых контейнерах при концентрации  $\text{CO}_2$  в лаборатории около 1000 ppm степень насыщения талой воды кальцитом, по нашим оценкам, иногда могла составлять более 100%. Таким образом, в ряде случаев карбонат кальция полностью не растворялся. Отметим, что при таянии образцов, полученных из ледяного керна, при тех же условиях средняя степень насыщения талой воды кальцитом была равна 1–22%.

Закономерности изменчивости общей щёлочности во льду, исследованном в настоящей экспедиции, хорошо согласуются с результатами, полученными нами ранее на станции СП-34, дрейф которой проходил, главным образом, в котловине Амундсена [7]. Для толщи льда точки, соответствующие значениям  $TA$ , хорошо ложатся на прямую (рис. 2, а), описываемую уравнением

$$TA = k \times Sal, \quad (1)$$

где  $k$  – среднее значение отношения  $TA/Sal$  для подлёдной воды в районе дрейфа ( $0,0665 \pm 0,0004$ ).

Отклонение от зависимости (1)  $\Delta TA$  можно выразить следующим образом:

$$\Delta TA = TA_{ic} - k \times Sal_{ic},$$

где  $TA_{ic}$  и  $Sal_{ic}$  – соответственно щёлочность и солёность льда.

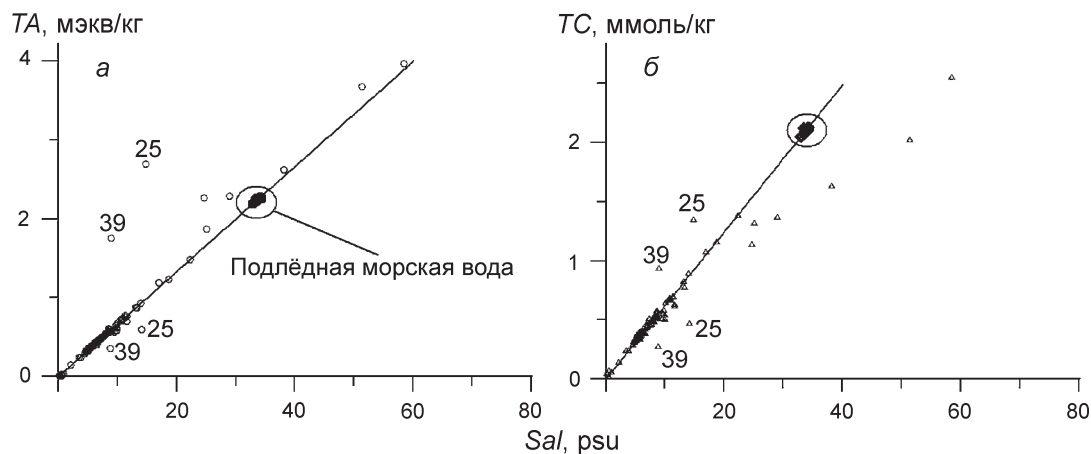
Положительные значения  $\Delta TA$  соответствуют избытку щёлочности, отрицательные – её дефициту. Заметный избыток щёлочности наблюдается в снегу

на поверхности однолетнего льда. По мере опреснения снега избыток щёлочности возрастает, а в поверхностном слое льда толщиной 5–15 см возникает её дефицит. Наиболее чётко этот эффект проявляется в кернах 25 и 39 (см. рис. 2, а). На наш взгляд, это косвенно доказывает, что в снегу образуется твёрдая фаза карбоната кальция. В основной толще исследуемого льда значение  $\Delta TA$  незначительно превышает ошибку измерения. На рис. 2, б показано изменение содержания общего неорганического углерода в исследуемом льду в зависимости от его солёности. Для толщи льда точки хорошо ложатся на прямую

$$TC = k1 \times Sal, \quad (2)$$

где  $k1$  – среднее значение отношения  $TC/Sal$  для подлёдной воды в районе дрейфа ( $0,0621 \pm 0,0006$ ).

Заметные отклонения от зависимости (2) наблюдаются в снегу на поверхности молодого и однолетнего льда. Как правило, отношения  $TC/Sal$  в снегу меньше, чем в толще льда. Исключение составляет снег на поверхности кернов 25 и 39 (см. рис. 2, б). Средние значения солёности, щёлочности, общего неорганического углерода для толщи льда и отдельно для снега на поверхности льда приведены в табл. 1 и 2. На рис. 3 показана зависимость между содержанием общего неорганического углерода и общей щёлочностью. Большинство точек, относящихся к толще льда, хорошо ложится на прямую, проходящую через начало координат и группу точек, соответствующих  $TC$  и  $TA$  для подлёдной морской воды в исследуемом районе. Таким образом, отношение  $TA/TC$



**Рис. 2.** Корреляции для исследованного морского льда:

а – между солёностью и щёлочностью; б – между солёностью и общим неорганическим углеродом. Щёлочность рассчитывалась по результатам измерений при таянии льда в герметичных контейнерах. Цифры – номера кернов, для которых наблюдаются заметные отклонения от зависимости (1). При построении графика учитывались значения  $TA$  и  $TC$  во всех слоях льда и в снегу

**Fig. 2.** Alkalinity versus salinity (a) and total inorganic carbon versus salinity (b) in the sea ice.

Alkalinity is calculated based on the measurements conducted in the hermetic container. Ciphers mark the ice core numbers in which  $TA/Sal$  and  $TC/Sal$  significantly deviate from eq. (1).  $TA$  and  $TC$  values from all sea ice and snow layers are included in the plot

Таблица 1. Щёлочность и солёность льда (интегральные значения) и снега на поверхности льда по результатам измерений в талой воде, получаемой при таянии в открытых контейнерах\*

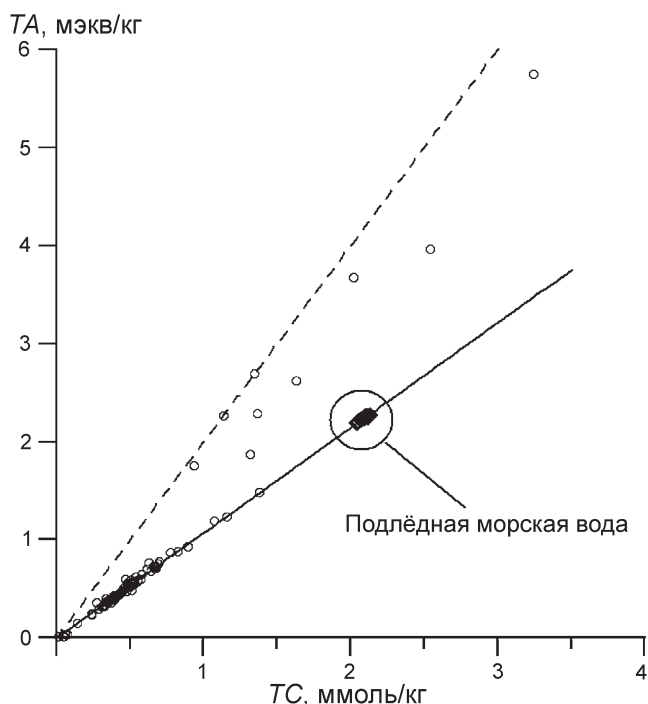
Дата	Номер керна	Возраст, дни	$H_{\text{льда}},$ см	Sal, psu	TA, мЭКВ/кг	$\Delta TA,$ мЭКВ/кг	$H_{\text{снега}},$ см	Sal, psu	TA, мЭКВ/кг	$\Delta TA,$ мЭКВ/кг
01.02.2008	11	1	5	20,767	1,384	-0,003	—	—	—	—
			<i>Молодой лёд (весь керн, включая снег)</i>				<i>Снег на поверхности молодого льда</i>			
01.03.2008	12	1	10	16,655	1,122	0,009	1,2	55,16	3,747	0,077
01.06.2008	14	4	33	12,532	0,838	0,001	0,7	78,87	5,524	0,277
04.17.2008	29	1	3	21,024	1,399	-0,005	—	—	—	—
04.17.2008	30	1	4	20,807	1,374	-0,015	—	—	—	—
04.27.2008	35	1	4	18,786	1,238	-0,017	—	—	—	—
04.28.2008	37**	2	—	—	—	—	—	36,56	2,446	0,014
			<i>Однолетний лёд (весь керн, включая снег)</i>				<i>Снег на поверхности однолетнего льда</i>			
11.25.2007	1	20–30	42	7,022	0,476	0,007	1,0	15,59	1,061	0,024
12.22.2007	8	30–40	69	6,776	0,463	0,011	2,9	29,31	2,181	0,231
01.25.2008	17	11	53	9,485	0,637	0,004	0,6	44,27	2,970	0,024
02.23.2008	20	40	82	7,719	0,516	0,001	1,4	24,47	1,808	0,180
03.22.2008	24	120–130	122	7,131	0,478	0,002	0,9	14,39	2,213	1,256
04.11.2008	27	140–150	144	7,253	0,485	0,001	1,1	11,34	1,455	0,701
05.07.2008	38	165–175	144	6,527	0,443	0,007	2,8	4,91	0,750	0,423
06.21.2008	43	120–150	139	5,371	0,365	0,007	1,9	2,09	0,570	0,431
			<i>Многолетний лёд (весь керн, включая снег)</i>				<i>Снег на поверхности многолетнего льда</i>			
12.09.2007	6	—	183	1,339	0,097	0,008	9,5	0,049	0,002	-0,002
12.18.2007	7	—	206	0,887	0,064	0,005	10,5	0,016	0,021	0,02
06.07.2008	41	—	210	3,313	0,226	0,004	12,7	0,42	0,021	-0,007

\*В табл. 1 и 2 толщина снега дана в пересчёте на талую воду, а прочерки означают отсутствие снега на поверхности льда.

\*\*Ледяные цветы на поверхности льда.

Таблица 2. Солёность, щёлочность и общий неорганический углерод для толщи льда (интегральные значения) и снега на поверхности льда, рассчитанные по результатам измерений в герметичных контейнерах

Дата	Номер керна	Возраст, дни	Sal, psu	$H_{\text{льда}},$ см	CT, ммоль/кг	TA, мЭКВ/кг	$\Delta TA,$ мЭКВ/кг	TA/CT	$H_{\text{снега}},$ см	Sal, psu	CT, ммоль/кг	TA, мЭКВ/кг	$\Delta TA,$ мЭКВ/кг	TA/CT
			<i>Молодой лёд без снега</i>						<i>Снег на поверхности молодого льда</i>					
01.03.2008	13	2	10,98	10	0,681	0,737	0,003	1,08	1,2	58,47	2,210	3,970	0,080	1,80
01.06.2008	15	4	10,79	33	0,696	0,745	0,024	1,07	0,8	79,77	3,184	5,747	0,441	1,81
04.17.2008	32	1	18,87	4	1,174	1,247	-0,013	1,06	—	—	—	—	—	—
04.28.2008	36	1	14,08	7	0,900	0,943	0,002	1,05	—	—	—	—	—	—
			<i>Однолетний лёд без снега</i>						<i>Снег на поверхности однолетнего льда</i>					
12.22.2007	10	30–40	5,78	69	0,370	0,393	0,006	1,06	2,8	28,92	1,369	2,284	0,360	1,67
01.14.2008	16	12	8,26	55	0,527	0,554	0,002	1,05	1,8	38,13	1,628	2,617	0,081	1,61
01.25.2008	18	11	9,34	53	0,563	0,633	0,010	1,12	0,6	51,34	2,019	3,675	0,259	1,82
02.23.2008	21	40	7,30	82	0,456	0,490	0,003	1,08	2,2	24,67	1,133	2,269	0,628	2,00
03.22.2008	25	120–130	8,05	122	0,490	0,524	-0,014	1,07	1,0	14,85	1,347	2,690	1,702	2,00
05.07.2008	39	165–175	6,64	144	0,399	0,434	-0,010	1,09	1,8	8,93	0,932	1,759	1,164	1,89
			<i>Многолетний лёд без снега</i>						<i>Снег на поверхности многолетнего льда</i>					
06.07.2008	42	—	3,32	220	0,221	0,220	-0,002	1,00	7,4	0,54	0,030	0,022	-0,021	0,74



**Рис. 3.** Зависимость между общим неорганическим углеродом и щёлочностью для молодого и однолетнего морского льда.

Штриховая линия соответствует предельному отношению  $TA/TC = 2$ . При построении графика учитывались значения  $TA$  и  $TC$  во всех слоях льда и в снегу

**Fig. 3.** Total inorganic carbon versus alkalinity in the young and first-year sea ice.

Dotted line is upper limited ratio of  $TA/TC$  (equal to 2).  $TA$  and  $TC$  values from all sea-ice and snow layers are included in the plot

в толще льда (см. табл. 2) практически такое, как и в подлёдной воде. Отклонения от этой закономерности наблюдаются в снегу, причём точки, соответствующие отклонениям, приближаются к прямой, выражаемой уравнением  $TA = 2TC$ .

### Обсуждение результатов

Для анализа полученных данных рассмотрим простейшую схему образования морского льда. Из выделенного объёма морской воды первоначально образуется лёд высокой солёности  $S^0$  толщиной  $H$ . При этом в подлёдную воду инжектируется поток солей  $\downarrow F^0(S) = (S^{sw} - S^0) \times H \times d$ , а также потоки щёлочности  $\downarrow F^0(TA) = \downarrow F^0(S) \times k$  и общего неорганического углерода  $\downarrow F^0(TC) = \downarrow F^0(S) \times k1$  ( $d$  – плотность льда;  $k$  и  $k1$  – соответственно отношения  $TA/Sal$  и  $TC/Sal$  в морской воде, из которой образуется лёд). После этого во льду протекает реакция (1) с образованием осадка карбоната кальция и углекислого газа. При последующем опреснении солёность льда уменьшается до величины  $S^1$ , а в подлёдную воду инжектируется поток солей

$\downarrow F^1(S) = (S^0 - S^1) \times H \times d$ . Карбонат кальция остаётся во льду, поэтому при опреснении льда в нём образуется избыток щёлочности  $\Delta TA$ . Концентрация карбоната кальция  $[CaCO_3]$  может быть рассчитана по уравнению

$$[CaCO_3] = 0,5 \times \Delta TA \times \{S^0 / (S^0 - S^1)\}. \quad (3)$$

Если принять  $S^0 = 25$  psu, то средняя концентрация  $CaCO_3$  во льду, наблюдаемом в этой экспедиции и на СП-34, составит примерно 0,01 ммоль/кг (0,002–0,016 ммоль/кг). Это соответствует около 2% общего содержания неорганического углерода во льду. Предположим, что углекислый газ, образующийся по реакции (1), остаётся в рассоле и вместе с ним переносится в подлёдную воду. Для интегрального потока рассола, поступающего в морскую воду, отношения  $TA$  и  $TC$  к солёности выражены следующим образом:

$$(TA/Sal)_{brine} = k - \Delta TA / (S^{sw} - S^1)$$

и

$$(TC/Sal)_{brine} = k1 - 0,5 \times \Delta TA / (S^{sw} - S^1). \quad (4)$$

Из формул (4) видно, что для рассола отношения  $TA/Sal$  и  $TC/Sal$  уменьшаются по сравнению с аналогичными отношениями для морской воды. При этом  $(TA/Sal)_{brine}$  уменьшается сильнее, чем  $(TC/Sal)_{brine}$ . Следовательно, отношение  $TA/TC$  для рассола будет меньше, чем для морской воды. На основании этого некоторые исследователи [16] делают вывод, что рассол, поступающий в подлёдную воду, по сравнению с исходной морской водой обогащён  $CO_2$ , поэтому инъекцию такого рассола можно рассматривать как чистое поступление в подлёдную воду углекислого газа:

$$\downarrow F(CO_2) = [CaCO_3] \times \{S^0 - S^{ic}\} / S^0 \times H \times d =$$

$$= 0,5 \times \Delta TA \times H \times d. \quad (5)$$

Отношение  $TA/TC$  во льду для принятой схемы определяется следующим образом:

$$(TA/TC)_{ic} = (k/k1) \times$$

$$\times \{(S^1 + \Delta TA/k) / (S^1 + 0,5 \times \Delta TA/k1)\}. \quad (6)$$

Фотосинтез, начинающийся во льду с наступлением светлого времени, на содержание общего неорганического углерода влияет незначительно и им можно пренебречь. Наши наблюдения показали, что первичная продукция во льду, оцененная по биоассимиляции силикатов, к концу июня вызывает уменьшение  $TC$  не более чем на 0,001 ммоль/кг, что меньше ошибки измерений. Расчёты, выполненные по формуле (6), показывают, что при таянии в открытых контейнерах

среднее отношение  $(TA/TC)_{ic}$  для образцов льда (включая снег) равно  $1,07 \pm 0,01$  ( $m = 19$ ); при таянии в герметичных контейнерах среднее отношение  $(TA/TC)_{ic} = 1,08 \pm 0,01$  ( $m = 8$ ). Полученные оценки близки к величине  $TA/TC$  в подлёдной воде (см. приведённые в начале статьи характеристики подлёдной воды) и хорошо согласуются с результатами измерений для основной толщи льда (см. табл. 2). В то же время для образцов льда, включая снег на поверхности льда, среднее значение измеренного отношения  $(TA/TC)_{ic} = 1,15 \pm 0,06$  (осреднено выполнено для кернов 13, 15, 10, 16, 18, 21, 25, 39; см. табл. 2), причём превышение измеренного отношения  $(TA/TC)_{ic}$  над рассчитанным по формуле (6) статистически значимо. Превышение измеренного отношения  $TA/TC$  над рассчитанным обусловлено сильными отклонениями, наблюдаемыми в снегу и в верхнем слое льда. Более высокое значение отношения  $TA/TC$ , полученное экспериментально, можно объяснить существованием ещё одного канала стока  $CO_2$ .

Отношение  $TA/TC$ , близкое к 2 и наблюдаемое в снегу, означает, что в рассоле, выдавливаемом на поверхность льда, реакция (1) протекает практически полностью, причём углекислый газ уходит из сферы реакции. Можно предположить, что  $CO_2$  выделяется в атмосферу. Это предположение согласуется с пониженными отношениями  $TC/Sal$  для снега (см. рис. 2, б), которым соответствует избыток щёлочности (см. рис. 2, а). Это не должно наблюдаться, если единственный канал удаления  $CO_2$  – сток с рассолом, поскольку в этом случае  $TC/Sal = k1 + 0,5 \times \Delta TA$ . Повышенные отношения  $TC/Sal$  для снега кернов 25 и 39, которые отмечались нами ранее, объясняются значительным увеличением  $\Delta TA$  в снегу вследствие его сильного опреснения.

На основании экспериментальных данных по содержанию во льду общего неорганического углерода можно оценить потерю углекислого газа, не прибегая к допущению, что это обусловлено только стоком рассола. Единственное условие – карбонат кальция, выпавший по реакции (1), остаётся во льду. Тогда для слоя льда (снега) толщиной  $H$  выражение для потери углекислого газа  $\Delta CO_2$  (ммоль/м<sup>2</sup>) можно записать так:

$$\Delta CO_2 = 10 \times (TC1 - TC_{измер}) \times H \times d, \quad (7)$$

где  $TC1$  – концентрация общего неорганического углерода (ммоль/кг) в слое толщиной  $H$  (см) при условии, что потери  $CO_2$ , образовавшегося по реакции (1), не происходит;  $TC_{измер}$  – измеренная концентрация общего неорганического углерода в этом же слое льда, ммоль/кг;  $d$  – плотность льда, кг/дм<sup>3</sup> (для снега на поверхности льда, тол-

щина которого даётся в пересчёте на талую воду,  $d = 1$  кг/дм<sup>3</sup>).

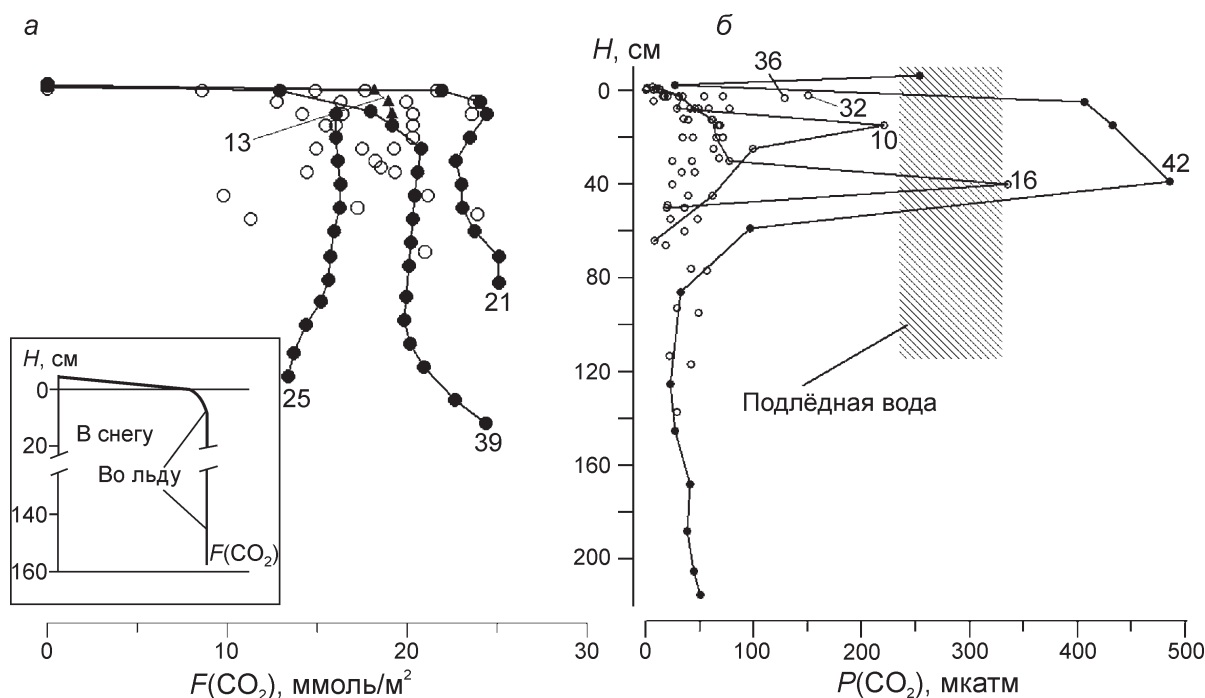
Поскольку отношение  $TA/TC$  во льду при его образовании такое, как и в поверхностной воде, содержание общего неорганического углерода в слое  $TC1$ , которое используется в расчёте по формуле (7), можно определить следующим образом:  $TC1 = TA_{ic}/1,07$ , где  $TA_{ic}$  – щёлочность льда. Интегральную потерю углекислого газа (в ммоль/м<sup>2</sup>) в рассматриваемом керне льда  $F(CO_2)$  получим, суммируя потери  $CO_2$  по всем слоям льда:

$$F(CO_2) = \sum_{i=1}^n \Delta(CO_2)_i. \quad (8)$$

Вертикальная изменчивость  $F(CO_2)$  в молодом и однолетнем льду представлена на рис. 4, а. Для всех исследованных кернов (кроме образцов молодого льда 32 и 36, в которых потеря  $CO_2$  не наблюдается) характер изменчивости  $F(CO_2)$  одинаков. Основная потеря  $CO_2$  происходит в снегу на поверхности льда и в тонкой верхней части керна. Для слоёв льда, лежащих глубже 20 см, в пределах ошибки измерений потери  $CO_2$  практически не наблюдаются. Следовательно, общее количество теряемого  $CO_2$  не зависит от толщины льда.

Предположение, что из снега и верхнего слоя льда происходит эмиссия углекислого газа в атмосферу, подтверждает рис. 5, где показано изменение отношения  $TA/TC$  и  $\Delta TA$  в снегу и в верхнем слое рассматриваемого льда на примере кернов 16, 21 и 25. Видно, что для керна наименьшего возраста (кern 16)  $\Delta TA$  в снегу относительно невелико, что свидетельствует о незначительной миграции рассола вниз. В то же время величина  $TA/TC$  заметно отличается от 1,07, что говорит о существенной потере  $CO_2$ . По мере старения льда избыток щёлочности в снегу увеличивается. При этом в верхнем слое льда создаётся дефицит щёлочности за счёт миграции рассола, обеднённого щёлочностью. Если бы углекислый газ оставался растворённым в жидкой фазе и мигрировал вниз вместе с рассолом, то в слое льда, расположенном под снегом, отношение  $TA/TC$  должно было бы уменьшиться. Поскольку это не наблюдается, вниз мигрирует рассол, обеднённый углекислым газом. Более того, в нашем случае отношение  $TA/TC$  в верхнем слое льда увеличивается, что, по нашему мнению, также объясняется эмиссией  $CO_2$  в атмосферу.

Расчёт по формуле (8) даёт общую потерю льдом углекислого газа, получающегося по реакции (1),  $20 \pm 6$  ммоль/м<sup>2</sup>, а расчёт по формуле (5) – потерю  $CO_2$ , ожидаемую только за счёт стока рассола  $\downarrow F(CO_2)$ . Если в формуле (5) использовать  $\Delta TA$ , полученное при таянии льда в откры-



**Рис. 4.** Вертикальная изменчивость  $F(\text{CO}_2)$  во льду (а) и парциального давления  $\text{CO}_2$ , рассчитанного в воде, образующейся при таянии исследуемого льда при  $0^\circ\text{C}$  (б).

На врезке – общий характер вертикальной изменчивости  $F(\text{CO}_2)$ . Цифры – номера кернов. Толщина снега дана с отрицательным знаком в пересчёте на талую воду

**Fig. 4.** Vertical variability of  $F(\text{CO}_2)$  in ice (а) and partial pressure of  $\text{CO}_2$ , calculated for melt water formed from sea ice under  $0^\circ\text{C}$  (б).

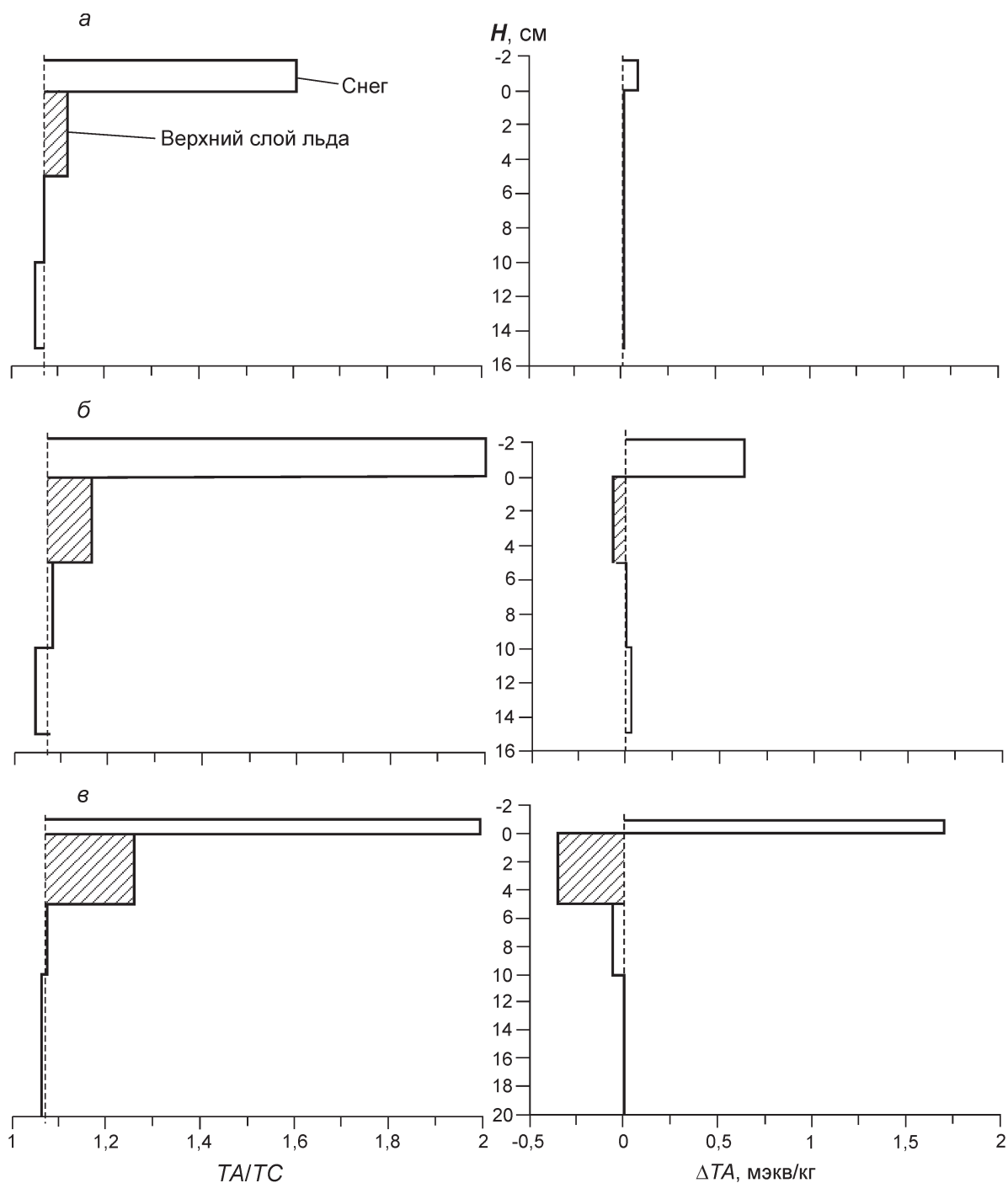
On inset – general nature of vertical variability of  $F(\text{CO}_2)$ . Ciphers mark the ice core numbers. The snow thickness was normalized to snow melt water thickness (with minus sign)

тых контейнерах (прямое определение щёлочности), то  $\downarrow F(\text{CO}_2) = 2 \pm 2$  ммоль/м<sup>2</sup>; если использовать  $\Delta TA$ , полученное при таянии в герметичных контейнерах (рассчитанная щёлочность), то  $\downarrow F(\text{CO}_2) = 5 \pm 4$  ммоль/м<sup>2</sup>. Поскольку прямое определение щёлочности сопряжено с меньшей ошибкой, значение  $\downarrow F(\text{CO}_2) = 2 \pm 2$  ммоль/м<sup>2</sup> более реально. Таким образом, эмиссия  $\text{CO}_2$  в атмосферу ( $\uparrow F(\text{CO}_2) = F(\text{CO}_2) - \downarrow F(\text{CO}_2)$ ) в период с начала осеннего образования льда до начала мая составляет около 18 ммоль/м<sup>2</sup>.

Модельные опыты по замораживанию поверхностной морской воды при температуре окружающего воздуха, выполненные на станции СП-35 [9], подтверждают выделение  $\text{CO}_2$  в атмосферу и согласуются с результатами натуральных наблюдений. Особое поведение образцов 32 и 36 можно объяснить незначительным возрастом льда. Если предположить, что рассмотренные особенности образования и роста морского льда присущи всему Арктическому бассейну и окраинным арктическим морям, то, зная площадь образующегося льда, можно оценить годовой поток эмиссии углекислого газа. Согласно [3, 5], в Арктическом бассейне и

окаинных морях площадь однолетнего льда составляет приблизительно  $1,4 \times 10^{12}$  м<sup>2</sup>. В этом случае эмиссия  $\text{CO}_2$  в атмосферу, вызванная образованием льда, приблизительно может быть оценена в  $3 \times 10^{10}$  моль/год.

На рис. 4, б показаны результаты расчёта давления углекислого газа  $P(\text{CO}_2)$  в воде, образующейся при таянии исследуемого льда при  $0^\circ\text{C}$ , при условии, что карбонат кальция находится в растворе. За исключением керна 42 давление  $\text{CO}_2$  в талой воде значительно ниже парциального давления  $\text{CO}_2$  в атмосферном воздухе. Для молодого льда (керны 32, 34, 36) значение  $P(\text{CO}_2)$  относительно велико. Ранее было высказано предположение, что в этих кернах выделение  $\text{CO}_2$  в атмосферу ещё не произошло. Высокие значения  $P(\text{CO}_2)$ , наблюдаемые в двух слоях кернов 10 и 16, – исключения, которые, возможно, связаны с ошибкой измерения. КERN 42 прошёл период летнего таяния. Аномально высокое  $P(\text{CO}_2)$  в нём наблюдается в верхней распреснённой части. Однако при малой солёности значение  $P(\text{CO}_2)$ , полученное по используемой методике, может иметь большую ошибку. Ледовая обстановка в районе взятия



**Рис. 5.** Изменчивость отношения  $TA/TC$  и  $\Delta TA$  в снегу и в верхней части кернов льда:  $a$  – керн 16;  $b$  – керн 21;  $v$  – керн 25. Толщина снега дана в пересчёте на толщину слоя талой воды. Заштрихован тонкий верхний слой льда, в котором развивается дефицит щёлочности

**Fig. 5.**  $TA/TC$  and  $\Delta TA$  variability in snow and upper parts of the ice cores:

$a$  – core 16;  $b$  – core 21;  $v$  – core 25. The snow thickness was normalized to snow melt water thickness. Hatching area is the upper core layer with alkalinity deficit

керн 42 не позволила получить новые образцы льда. Из полученных материалов следует, что вода, образующаяся при таянии однолетнего льда, должна поглощать атмосферный  $CO_2$ .

Дадим оценку потенциальной величины поглощения при условии, что абсорбция  $CO_2$  происходит после того, как растает слой льда толщиной  $H$ . Начальные значения солёности, общего неоргани-

Таблица 3. Исходные данные и результаты расчёта потенциального поглощения CO<sub>2</sub> при таянии метрового слоя однолетнего льда при 0 °С

Параметр	Однолетний лёд перед началом таяния (кern 39); солёность = 6,7 psu	Однолетний лёд, опреснённый до солёности 1,5 psu (кern 39)
Концентрация CaCO <sub>3</sub> , ммоль/кг	0,02	0,02
TA <sub>ic</sub> , мЭКВ/кг	0,450	0,132
TC <sub>ic</sub> , ммоль/кг	0,410	0,107
TC <sub>equil</sub> , ммоль/кг	0,474	0,161
↓F(CO <sub>2</sub> ), ммоль/м <sup>2</sup>	64	54

ческого углерода и общей щёлочности в талой воде примем равными соответствующим характеристикам для льда ( $Sal_{ic}$ ,  $TC_{ic}$ ,  $TA_{ic}$ ). Концентрацию общего неорганического углерода в талой воде, когда она придёт в равновесие с атмосферным CO<sub>2</sub>, обозначим  $TC_{equil}$ . Её величину можно рассчитать на основании теории карбонатной системы морской воды:

$$TC_{equil} = f(Sal_{ic}, TA_{ic}, t, P(CO_2)_{atm}),$$

где  $P(CO_2)_{atm}$  – поверхностное атмосферное давление CO<sub>2</sub> в период таяния льда.

Поток CO<sub>2</sub>, который может поглотиться при взаимодействии между талой водой и атмосферой  $\downarrow F(CO_2)$ , определяется по формуле

$$\downarrow F(CO_2) = 10 \times (TC_{equil} - TC_{ic}) \times H \times d, \quad (9)$$

где  $H$  – толщина льда, см;  $d$  – плотность льда, кг/дм<sup>3</sup>;  $TC_{equil}$  и  $TC_{ic}$  имеют размерность ммоль/кг, размерность  $\downarrow F(CO_2)$  – ммоль/м<sup>2</sup>.

Оценка  $\downarrow F(CO_2)$  выполнена для двух случаев: 1) начальные характеристики талой воды соответствуют характеристикам однолетнего льда перед началом таяния; 2) начальные характеристики талой воды соответствуют характеристикам однолетнего льда, опреснённого до 1,5 psu (средняя солёность верхнего слоя льда, прошедшего летнее таяние). При рассмотрении второго варианта предполагалось, что фаза CaCO<sub>3</sub> при опреснении остаётся во льду. В расчётах принята максимальная концентрация CaCO<sub>3</sub>, оцененная по нашим данным. Величина  $P(CO_2)_{atm}$  принята по данным наблюдений метеостанций в Алерте и на мысе Барроу летом 2008 г. – около 375 мкатм [17].

Результаты расчётов, при условии, что тает метровый слой льда при температуре 0 °С, приведены в табл. 3. Из неё видно, что результирующим процессом образования и таяния однолетнего морского льда в рассматриваемом регионе может быть поглощение атмосферного CO<sub>2</sub> 30–40 ммоль/м<sup>2</sup>. Сказать, происходит ли сток атмосферного CO<sub>2</sub> при

таянии многолетних льдов, на основании полученных данных нельзя. Более того, если вертикальный профиль  $P(CO_2)$  для керна 42 (см. рис. 4, б) правильно отражает характер изменчивости  $P(CO_2)$  в талой воде многолетних льдов, то, возможно, таяние верхнего слоя многолетних льдов не приводит к стоку CO<sub>2</sub>.

### Выводы

В молодом и однолетнем морском льду в котловине Нансена отношения  $TA/Sal$  и  $TC/Sal$  практически аналогичны этим показателям для морской воды, из которой образуется лёд. При образовании арктического морского льда происходит выделение CO<sub>2</sub> в атмосферу, связанное с разложением гидрокарбоната кальция и образованием CO<sub>2</sub> и CaCO<sub>3</sub>. Эмиссия CO<sub>2</sub> происходит на начальной стадии роста льда, главным образом из тонкого слоя высокосолёного снега на поверхности льда и из верхнего слоя льда толщиной несколько сантиметров. Плотность потока эмиссии углекислого газа в период с начала образования льда до начала летнего таяния оценивается в 0,02 моль/м<sup>2</sup>.

Вода, образующаяся при таянии однолетнего арктического морского льда, имеет парциальное давление CO<sub>2</sub> значительно меньше равновесного, поэтому таяние льда может вызывать сток атмосферного углекислого газа. В результате образования и последующего таяния льда суммарный сток атмосферного CO<sub>2</sub> может составить около 0,04 моль/м<sup>2</sup>.

### Литература

1. Алексеев Г.В., Нагурный А.П. Роль морского льда в формировании годового цикла двуокиси углерода в Арктике // ДАН РАН. 2007. Т. 417. № 4. С. 541–544.
2. Голубев В.Н. Роль арктического морского ледяного покрова в газообмене поверхностных геосфер // Криосфера Земли. 2010. Т. 14. № 4. С. 17–29.
3. Захаров В.Ф. Льды Арктики и современные природные процессы. Л.: Гидрометеиздат, 1981. 136 с.

4. Иванов А.В. Гляциогенный круговорот веществ. Хабаровск: изд. ИВЭП ДВО РАН, 1993. 94 с.
5. Мельников И.А. Экосистема арктического морского льда. М.: изд. Ин-та океанологии РАН, 1989. 192 с.
6. Мусина А.А. Солевой состав льда пролива Б. Вилькицкого // Тр. ААНИИ. 1960. Т. 218. С. 159–199.
7. Недашковский А.П., Хведынич С.В., Петровский Т.В. Щелочность морского льда высокоширотной Арктики (наблюдения на дрейфующей станции «Северный Полюс-34») и оценка роли арктического льда в обмене CO<sub>2</sub> // Океанология. 2009. Т. 49. № 1. С. 61–69.
8. Недашковский А.П., Швецова М.Г. Общий неорганический углерод в морском льду // Океанология. 2010. Т. 50. № 6. С. 910–917.
9. Недашковский А.П., Макинас А.П. Эмиссия CO<sub>2</sub> в атмосферу при образовании арктического морского льда // Проблемы Арктики и Антарктики. 2010. № 3 (86). С. 35–44.
10. Савельев Б.А. Физика, химия и строение природных льдов и мерзлых горных пород. М.: Изд-во МГУ, 1971. 508 с.
11. Цуриков В.Л. Жидкая фаза в морских льдах. М.: Наука, 1976. 210 с.
12. Anderson L.G., Jones E.P. Measurements of total alkalinity, calcium and sulfate in natural sea ice // Journ. of Geophys. Research. 1985. V. 90. № C5. P. 9194–9198.
13. Anderson L.G., Falck E., Jones E.P., Jutterstrom S., Swift J.H. Enhanced uptake of atmospheric CO<sub>2</sub> during freezing of seawater: A field study in Storefjorden, Svalbard // Journ. of Geophys. Research. 2004. V. 109. C06004, doi: 10.1029/2003JC002120
14. Dieckmann G.S., Nehrke G., Papadimitriou S., Gottlicher J., Steininger R., Kennedy H., Wolf-Gladrow D., Thomas D.N. Calcium carbonate as ikaite crystals in Antarctic sea ice // Geophys. Research Letters. 2008. V. 35. L08501, doi:10.1029/2008GL033540
15. Dieckmann G.S., Nehrke G., Uhlig C., Gottlicher J., Gerland S., Granskog M.A., Thomas D.N. Brief communication: ikaite (CaCO<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) discovered in Arctic sea ice // The Cryosphere Discuss. 2010. V. 4. № 1. P. 153–161.
16. Jones E.P., Coote A.R. Oceanic CO<sub>2</sub> Produced by the Precipitation of CaCO<sub>3</sub> from brines in sea ice // Journ. of Geophys. Research. 1981. V. 86. № C11. P. 11041–11043.
17. NOAA Earth system research laboratory, global monitoring division. URL: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/> (дата обращения 10.09.2011)
18. Perovich D. K., Richter-Menge J.A. Surface characteristics of lead ice // Journ. of Geophys. Research. 1994. V. 99. № C8. P. 16341–16350.
19. Richardson C. Phase relationship in sea ice as a function of temperature // Journ. of Glaciology. 1976. V. 17. № 77. P. 507–519.
20. Rysgaard S., Glud R.N., Sejr M.K., Bendtsen J., Christensen P.B. Inorganic carbon transport during sea ice growth and decay: A carbon pump in polar seas // Journ. of Geophys. Research. 2007. V. 112. C03016, doi: 10.1029/2006JC003572
21. Rysgaard S., Bendtsen J., Pedersen L.T., Ramløv H., Glud R.N. Increased CO<sub>2</sub> uptake due to sea ice growth and decay in the Nordic Seas // Journ. of Geophys. Research. 2009. V. 114. C09011, doi: 10.1029/2008JC005088

### Summary

The carbonate system of the Arctic sea ice is considered. The observations were conducted in the Nansen Basin at the drifting station North Pole-35 in 2007–2008. It was found that total alkalinity – salinity ratio (*TA/S*) and total inorganic carbon – salinity ratio (*TC/S*) as well as *TA/TC* ratio in the ice column and seawater column are similar. The deviations from that pattern were observed in the upper thin layer of the young and first-year ice and in the ice snow cap. The *TA/TC* ratio (equals to ~2) in the ice snow cap was related with the calcium hydrocarbonate decay and CO<sub>2</sub> removal. It was shown that CO<sub>2</sub> removal was due to its emission into the atmosphere. The CO<sub>2</sub> flux was equal to ~0.02 mol/m<sup>2</sup> for season. The water formed during melting of the first-year ice was significantly under saturated of CO<sub>2</sub> and hence it may be a sink of 0.05–0.07 mol/m<sup>2</sup> of the atmospheric CO<sub>2</sub> per season.