

ЭМИССИЯ CO₂ В АТМОСФЕРЕ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ АРКТИЧЕСКОГО МОРСКОГО ЛЬДА

канд. техн. наук А.П.НЕДАШКОВСКИЙ¹, д-р физ.-мат. наук А.П.МАКШТАС²

¹Тихоокеанский океанологический институт им. В.И.Ильичева ДВО РАН, г. Владивосток, nealpa@mail.ru

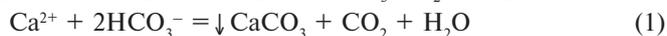
²ГНЦ РФ Арктический и антарктический научно-исследовательский институт, Санкт-Петербург, maksh@aari.ru

На основе данных натурных исследований, выполненных в 2007–2008 гг. на дрейфующей станции СП-35, проанализирована изменчивость общей щелочности и общего неорганического углерода в однолетнем морском льду. Показано, что в образующемся морском арктическом льду отношение общей щелочности и общего неорганического углерода к солёности такое же, как и в подледной воде. Установлено, что в процессе роста льда из его верхнего слоя, включающего снежуру, происходит эмиссия CO₂ в атмосферу. Приведено сравнение данных об эмиссии CO₂ из природного льда с результатами измерений количества CO₂, выделяемого при искусственном замораживании морской воды при температуре окружающего воздуха (–27 ... –37 °С). Показано, что затруднение разделения продуктов реакции: Ca²⁺ + 2HCO₃[–] = ↓ CaCO₃ + CO₂ + H₂O является важным фактором, контролирующим эмиссию углекислого газа при образовании морского льда. Величина эмиссии при нарастании льда от его образования до толщины 1 м составляет порядка 20 ммоль/м²год. Величина эмиссии CO₂, обусловленная образованием льда в Арктическом бассейне и в арктических морях, может быть оценена величиной порядка 3×10¹⁰ моль/год.

Ключевые слова: морской лёд, Арктический бассейн, неорганический углерод, эмиссия CO₂.

ВВЕДЕНИЕ

Обмен углекислым газом между океаном и атмосферой играет важную роль в регулировании концентрации CO₂ в атмосфере. Выделение CO₂ из морской воды в атмосферу происходит тогда, когда его парциальное давление в морской воде больше парциального давления углекислого газа в воздухе. Два обстоятельства способствуют этому: окисление органического вещества и повышение температуры морской воды. В условиях Арктики нужно учитывать еще один фактор, который может приводить к выделению CO₂ в атмосферу, а именно, образование и рост морского льда. Морской лёд – сложная физико-химическая система, состоящая из кристаллов пресного льда и включений морской воды [9]. Соли, содержащиеся во включенной в лёд морской воде, могут вступать в химические реакции. В частности, экспериментально показано [13, 15, 16], что во льду, который образуется при искусственном замораживании морской воды и разбавленных водных растворов, содержащих гидрокарбонаты, образуется фаза CaCO₃*6H₂O по реакции:



Кристаллы CaCO₃*6H₂O обнаружены также в морских льдах Арктики и Антарктики [11, 12]. Согласно реакции (1) выпадение карбоната кальция сопровождается образованием углекислого газа, который может выделяться в атмосферу [2]. Исследованию этой возможности в условиях Арктического бассейна посвящена настоящая работа, являющаяся, в известном смысле, продолжением исследований роли морского ледяного покрова в формировании годового цикла углекислого газа в нижнем слое арктической атмосферы, начатых в работе [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования выполнялись на дрейфующей станции СП-35 в период с ноября 2007 г. по июнь 2008 г. Дрейф станции начался севернее архипелага Северная Земля, продолжался в основном в западном направлении и закончился недалеко от архипелага Шпицберген. Исследование эмиссии CO_2 при образовании морского льда включало проведение модельных опытов и серию натурных наблюдений.

Модельные опыты заключались в проверке возможности выделения углекислого газа при замерзании морской воды в контейнере при температурах воздуха $-27 \dots -37^\circ\text{C}$. Измерение концентрации углекислого газа выполнялось с помощью автоматической системы измерения потоков CO_2 (LI-8100, производство LI-COR Inc., США). При проведении модельных опытов использовались 2 методики измерений. По первой методике в цилиндрическую чашу диаметром 30 см, высотой 10 см наливалась подледная морская вода (высота слоя воды 5–6 см). В воду помещался датчик электронного термометра. Измерительная камера системы LI-8100 устанавливалась на чашу таким образом, чтобы нижняя часть цилиндра, который при проведении измерений герметично закрывался специальной крышкой, была опущена в воду до самого дна. Воздух, контактирующий с замерзающей водой, прокачивался через газоанализатор. Собранный газ размещался на открытом воздухе рядом с лабораторией, в которой находились собственно газоанализатор и электронный блок термометра. В опыте регистрировались изменения концентрации CO_2 и температуры воздуха над замерзающей водой и температура замерзающей воды. Вторая методика отличалась от первой тем, что замерзание воды происходило в одном контейнере, а термометр, измеряющий температуру замерзающей воды, находился в другом аналогичном контейнере, заполненном таким же количеством воды и расположенном рядом с первым. Температура воздуха в пространстве над замерзающей водой в данном случае не измерялась. При использовании второй методики измерения концентрации CO_2 производились только в начале и в конце опыта. Первая методика использовалась при небольших временах экспозиции (не более суток). При увеличении времени экспозиции использовалась вторая методика. Количество CO_2 , выделяющегося при замерзании морской воды, в рассматриваемых опытах рассчитывалось по данным об изменении парциального давления CO_2 . Относительная ошибка определения количества CO_2 составляет 2 %.

Натурные исследования заключались в определении в морском льду общей щелочности и общего неорганического углерода и их изменении в процессе роста льда. Общий неорганический углерод (TC) определяется как сумма концентраций трех форм, в которых неорганический углерод присутствует в морской воде: $TC = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$, причем формы неорганического углерода находятся в динамическом равновесии. Метод определения общего неорганического углерода в морском льду основан на измерении общей щелочности (TA) и pH в талой воде, получаемой без газообмена с атмосферой, с последующим расчетом TC на основании теории карбонатной системы морской воды. Таяние льда без газообмена с атмосферой достигалось следующим образом. Образец льда весом 0,5–0,6 кг помещался в герметично закрываемый полистироловый контейнер объемом 1,1 л, который через отверстие в крышке с помощью сифонной трубки заполнялся водой. Для лучшей герметизации верх контейнера, закрываемый крышкой, изолировался, а контейнер переворачивался. Для заполнения контейнера использовалась морская вода с известными значениями TC , TA и солёности (Sal), агрессивная по отношению к возможной фазе CaCO_3 в морском льду.

Подготовка воды выполнялась следующим образом. Полиэтиленовая канистра ($V = 15$ л) практически полностью заполнялась подледной морской водой. При этом оставшийся объем воздуха составлял не более 0,1 л. В канистру для подавления

биологических процессов добавлялось 30 мл 0,2 М HCl и 3 мл насыщенного раствора HgCl₂. Подготовленная таким образом морская вода (*Sal* ~ 34 ‰) имела при +15 °С *pH* ~ 6,9, *TA* ~ 1,86, парциальное давление CO₂ ~ 7,5×10³ мкатм и степень насыщения кальцитом ~ 19 %. Жидкая фаза, получающаяся в контейнере после таяния льда, как правило имела при температуре 15 °С: соленость ~ 20 ‰, *pH* ~ 7,1–7,4, давление CO₂ ~ (2–3)×10³ мкатм и степень насыщения кальцитом 15–20 %.

Массы льда и масса добавленной морской воды (*m_{ic}*, *m_w*) определялись на электронных весах GX-2000 (производство: A&D, Япония; точность взвешивания – 0,01 г). После завершения таяния в контейнере измерялись величина *pH*, общая щелочность и соленость. С помощью этих параметров рассчитывалось содержание общего неорганического углерода. При расчете *TC* учитывалось количество CO₂ в газовой фазе, образующейся в контейнере в процессе таяния льда (содержание CO₂ в газовой фазе рассчитывалось как равновесное при температуре контейнера перед измерением *pH*). Содержание общего неорганического углерода, общей щелочности и солености льда (*TC_{ic}*, *TA_{ic}*, *Sal_{ic}*) рассчитывалось по формулам:

$$TC_{ic} = \frac{(TC + \Delta CO_2)_{cont} - TC_w \times (1 - \alpha_{ic})}{\alpha_{ic}}, \quad (2)$$

$$\alpha_{ic} = \frac{m_{ic}}{m_{ic} + m_w}, \quad (3)$$

$$\Delta CO_2 = \frac{(\Delta CO_2)_{gas}}{m_{ic} + m_w}, \quad (4)$$

$$(\Delta CO_2)_{gas} = \frac{(V_{gas} \times P(CO_2)) \times 10^{-6}}{22,4 \times (T/273)}, \quad (5)$$

$$Sal_{gas} = \frac{Sal_{cont} - Sal_w \times (1 - \alpha_{ic})}{\alpha_{ic}}, \quad (6)$$

$$TA_{ic} = \frac{TA_{cont} - TA_w \times (1 - \alpha_{ic})}{\alpha_{ic}}, \quad (7)$$

где: индекс «*ic*» относится ко льду, «*cont*» – к растаявшему льду и морской воде в контейнере, «*w*» – к воде, добавляемой в контейнер со льдом; *Sal*, *TA*, *TC* – соленость, общая щелочность и концентрация общего неорганического углерода (размерности *Sal*, *TA*, *TC* – ‰, мэкв/кг и ммоль/кг); α_{ic} – массовая доля льда в контейнере; ΔCO_2 – поправка на двуокись углерода, содержащуюся в газовой фазе, образующейся в контейнере в процессе таяния льда (ммоль/кг); $(CO_2)_{gas}$ – количество углекислого газа, содержащегося в газовой фазе (ммоль); V_{gas} – объем газовой фазы (мл); $P(CO_2)$ – давление углекислого газа (мкатм), находящегося в равновесии с жидкой фазой в контейнере при температуре *T* (К); $V_{gas} = V_{cont} - (m_{ic} + m_w)/d$ (*d* – плотность жидкой фазы в контейнере принимается равной 1 кг/л). Заметим, что используя *TC_{ic}* и рассчитанные по формулам (6) и (7) *Sal_{ic}* и *TA_{ic}*, можно рассчитать давление углекислого газа в воде, образующейся при таянии льда.

Величина *pH* определялась потенциометрически в закрытой термостатированной ячейке, исключающей обмен CO₂ с атмосферой, при температуре +15,0 °С. Рабочий объем ячейки 10 мл, измерительный электрод – ЭСЛ-43-07, электрод сравнения – ЭВЛ-1М (ЗИП, г. Гомель). Электрод сравнения находился в измерительной ячейке только во время снятия показаний, в остальное время он был погружен в насыщенный раствор KCl. Калибровка измерительного электрода выполнялась

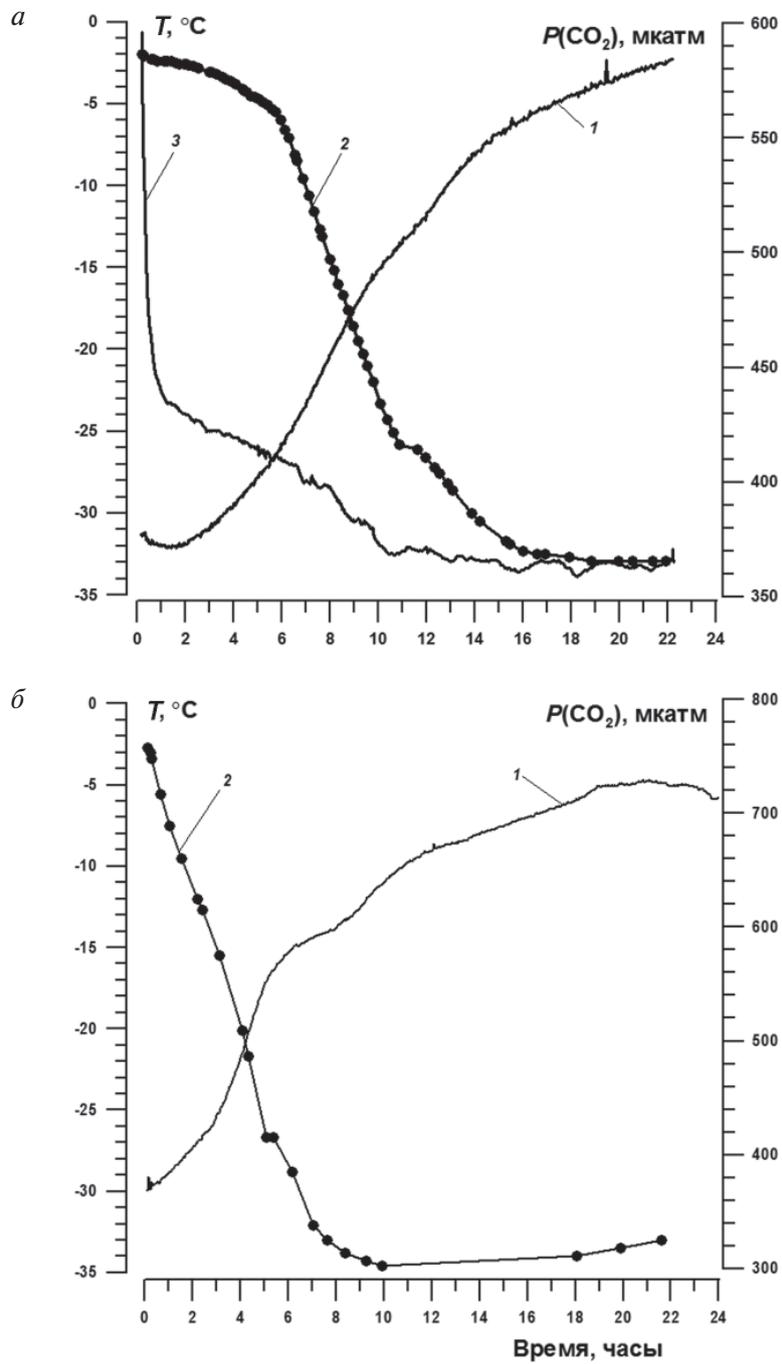


Рис. 1. Изменение парциального давления CO_2 (1), температуры воздуха в пространстве над замерзающей водой (3) и изменение ее температуры (2) по методике 1 (а) и методике 2 (б)

по буферным стандартам 1-го разряда, изготовленным ВНИИФЗ. Использовались фосфатный и тетраборатный буферные растворы с величинами pH при $+25,0\text{ }^{\circ}\text{C}$, равными $6,857 \pm 0,004$ и $9,179 \pm 0,004$ соответственно, приготовленные на деионизованной воде, из которой кипячением удалялись растворенные газы. Термостатирование измерительной ячейки выполнялось с помощью электронного термостата F-12 (Julabo, Германия) с точностью $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Измерение э.д.с. ячейки выполнялось с помощью преобразователя SEVEN MULTI S80-K (Mettler Toledo, Швейцария) с точностью $0,1\text{ мВ}$. Ошибка определения pH составляла не более $0,01\text{ ед. } pH$.

Щелочность определялась методом прямого титрования соляной кислотой ($\sim 0,02\text{ М}$) при выдувании CO_2 воздухом, очищенным от углекислого газа и аммиака (метод Бруевича [7]). Калибровка проводилась по раствору карбоната натрия, приготовленному из точной навески. Титрование выполнялось потенциометрически на автотитраторе АТП-02 (Аквилон, г. Москва) до $pH \sim 4,5$. Точка эквивалентности определялась методом «ручной обработки» при $pH = 5,5 \div 5,4$. Точность определения щелочности $0,004\text{ экв/л}$. При расчете общего неорганического углерода и компонентов карбонатной системы использовались константы диссоциации угольной кислоты по Мербаху [8], диссоциации борной кислоты по Лимену [8], растворимость CO_2 по Вейсу [17], растворимость кальцита по Миллеро [14]. Соленость льда определялась с помощью электросолемера ГМ-65, откалиброванного по стандартам морской воды ($K_{15} = 1,00025$ и $K_{21} = 0,3254$), изготовленного в Институте океанологии РАН им. П.П.Ширшова.

Отбор проб льда проводился по методике, описанной в [1]. Для получения кернов льда использовался кольцевой бур с диаметром кольца 9 см . Взятый керн заворачивался в полиэтиленовую пленку и в таком виде доставлялся в полевую лабораторию, где при температуре окружающего воздуха распиливался на слои толщиной $5\text{--}10\text{ см}$, которые помещались в контейнеры для определения общего неорганического углерода. Как правило, поверхность исследуемого льда была покрыта небольшим слоем снегуры, соленость которой часто превышала соленость подледной воды. Перед бурением снегура с поверхности льда собиралась и также помещалась в контейнер для определения общего неорганического углерода. Площадь, с которой собиралась снегура, измерялась. Толщина слоя снегуры в пересчете на высоту слоя талой воды обычно составляла $1\text{--}2\text{ см}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В модельных опытах использовалась подледная морская вода, которая *in situ* имела парциальное давление CO_2 $280\text{--}300\text{ мкатм}$ и была пересыщена по отношению к кальциту на $250\text{--}260\text{ \%}$. Опыты по ее замораживанию показали, что при образовании льда действительно происходит выделение углекислого газа. Результаты опытов по замораживанию морской воды приведены на рис. 1 и в табл. 1. На рис. 1 показано изменение парциального давления CO_2 в контейнере, в котором происходило замерзание подледной морской воды при температуре окружающего воздуха. Наряду с изменением $P(\text{CO}_2)$ на рисунке также показано изменение температуры воздуха в пространстве над замерзающей водой и изменение температуры воды и образовавшегося при ее замерзании льда. На рисунке видно, что время, за которое образующийся в контейнере лед принимал температуру окружающего воздуха, составляло $10\text{--}16\text{ часов}$. Именно в этот промежуток времени наблюдалась наибольшая скорость роста $P(\text{CO}_2)$. Ступеньки на кривых изменения $P(\text{CO}_2)$ и температуры, вероятно, связаны с фазовыми переходами при замерзании морской воды.

Данные, представленные в табл. 1, показывают, что при замораживании морской воды при температуре окружающего воздуха количество выделившегося CO_2 составляет $3\text{--}7\text{ \%}$ от потенциально возможного. Потенциально возможное количество CO_2 , которое может выделиться при замерзании исследуемой мор-

Таблица 1

Результаты определения количества CO₂, выделяющегося при замерзании морской воды при температуре атмосферного воздуха

Дата	S, см ²	Масса мор. воды, г	H, см	Интервал времени, час	T, °C	Sal мор. воды, ‰	TC мор. воды, ммоль/кг	Эмиссия CO ₂	
								мкмоль/кг	ммоль/м ²
13.03.2008	318	1436	4,9	22,0	-37	34,13	2,14	45 (4,2 %)	2,0
16.03.2008	77	1048	14,7	23,7	-32	34,13	2,14	32 (3,0 %)	3,4
17.03.2008	77	1083	15,2	70,8	-34	34,16	2,12	58 (5,5 %)	7,3
20.03.2008	77	660	8,2	54,2	-37	34,18	2,13	74 (7,0 %)	4,8
20.03.2008	77	1039	14,6	54,2	-37	34,18	2,13	57 (5,4 %)	6,9
03.04.2008	77	1089	15,3	70,8	-27	34,17	2,10	70 (6,6 %)	9,1
03.04.2008	77	1620	22,8	70,8	-27	34,17	2,10	37 (3,5 %)	7,0

S, H – площадь поверхности льда в контейнере и его толщина по окончании эксперимента, T – температура атмосферного воздуха. 13 и 16 марта опыты выполнялись по методике 1. Остальные опыты проводились по методике 2. В столбце 9 в скобках приведены величины выделившегося CO₂ в % от потенциально возможного

ской воды (когда реакция (1) протекает полностью), приблизительно оценивается как $(TC_{ic} \times m_{ic})/2$. Согласно [15] при замораживании Копенгагенской нормальной морской воды образование CaCO₃·6H₂O начинается сразу при замерзании и при температуре -10 °C реакция (1) протекает приблизительно на 90 %. В наших опытах температура была значительно ниже.

Небольшое количество выделившегося CO₂ может объясняться двумя причинами: 1) при замерзании естественной морской воды протекание реакции (1) затруднено, 2) разделение продуктов реакции (1) в образующемся льду затруднено. Последнее предположение подтверждается тем, что количество выделившегося углекислого газа, отнесенное к единице поверхности (последний столбец таблицы 1), с ростом толщины льда в контейнере имеет тенденцию к насыщению при толщине льда 15–20 см.

Как упоминалось выше, исследование особенностей эмиссии CO₂ при образовании морского льда в естественных условиях заключалось в определении солёности, общей щёлочности и общего неорганического углерода во льду и анализе их вертикального распределения и изменчивости в процессе его нарастания в осенний, зимний и весенний сезоны. На рис. 2а показано изменение температуры воздуха в период, когда отбирались керны льда. Лед, из которого были взяты керны 10, 25, 39, образовался в период осеннего понижения температуры воздуха. Керны 13–21 были отобраны из льда, который образовался в период зимнего минимума температуры. Образцы 32 и 36 были взяты в молодом льду, образовавшемся в период весеннего прогрева подстилающей поверхности. Вертикальная изменчивость солёности в отобранных кернах представлена на рис. 2б. Как видно из рисунка, полученные распределения солёности характерны для молодого и однолетнего льда осенне-зимнего происхождения [9]. Наибольшая солёность зарегистрирована в верхнем слое, особенно в слое снегуры на поверхности льда (до 80 ‰). Можно отметить также минимум солёности в толще льда, обусловленный миграцией рассола. Лишь для одного керна (кern 39) солёность верхнего слоя льда (на глубине 10 см) меньше солёности следующего ниже лежащего слоя, что свидетельствует, видимо, о начале опреснения, связанного с весенним прогревом поверхности ледяного покрова.

Анализ распределений солёности, общей щёлочности и общего неорганического углерода, выполненный в [5, 6], показывает, что в целом исследованные образцы льда характеризуются такими же отношениями TA/Sal и TC/Sal, как и подледная вода. Это означает, что отношение общего неорганического угле-

рода к солености в основной толще морского льда такое же, как и в подледной морской воде. Отклонения наблюдаются лишь для снежуры на поверхности льда и для верхнего слоя льда толщиной до 10 см. Как правило, отношение TA/Sal в снежуре выше, чем в подледной воде. Повышенные значения TA/Sal в снежуре и пониженные – в нижележащем слое льда рассматриваются в работах [5, 6] как косвенное свидетельство того, что в естественных условиях в тонком слое снежуры на поверхности льда происходит выпадение фазы карбоната кальция. Это позволяет предположить, что миграция рассола происходит быстрее, чем миграция твердой фазы $CaCO_3 \cdot 6H_2O$. При этом в основной толще льда реакция (1) либо не происходит, либо влияние миграции рассола незначительно.

Рис. 3а демонстрирует корреляцию между общей щелочностью и общим неорганическим углеродом в исследованных образцах. Как видно из рисунка, отношение TC/TA в снежуре, как правило, ниже, чем в подледной воде. В основной толще льда ($TA < 1,5$ ммоль/кг) отношение $TC/TA = 0,940 \pm 0,04$, что близко к значению TC/TA в подледной воде, равному $0,934 \pm 0,004$. В снежуре с высокой соленостью отношение TC/TA уменьшается, стремясь к величине 0,5. Значение TC/TA близкое к 0,5 означает, что основной формой неорганического углерода здесь является $CaCO_3$. Этот факт, вместе с отмеченным выше уменьшением отношения TC/Sal , свидетельствует о том, что в снежуре на поверхности льда реакция (1) может протекать практически полностью, причем образующийся CO_2 удаляется из сферы реакции.

Таким образом, наше исследование подтверждает сделанные в работах [2, 10] предположения об эмиссии углекислого газа в атмосферу при формировании морского ледяного покрова. Проведенные измерения позволяют оценить количество CO_2 , которое выделяется в атмосферу при образовании морского льда. Для слоя льда толщиной H можно записать:

$$\Delta CO_2 = (TC_1 - TC_{\text{измер}}) \times d \times H, \quad (8),$$

где: ΔCO_2 – потеря CO_2 в слое льда толщиной H на единицу площади льда; TC_1 – концентрация общего неорганического углерода в слое льда толщиной H при условии, что эмиссия CO_2 не происходит; $TC_{\text{измер}}$ – наблюдаемая концентрация общего

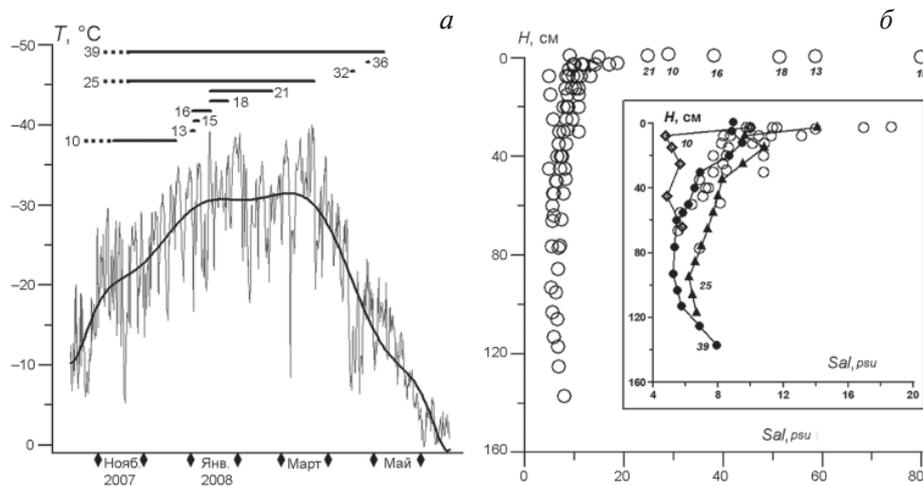


Рис. 2. Изменение температуры воздуха в период эксперимента (а) и вертикальные распределения солености в исследованных ядрах льда (б)

Цифры на графиках – номера ядер. На врезке б показаны распределения солености во льду без учета солености снежуры

неорганического углерода в этом же слое льда; d – плотность льда (для снежиры на поверхности льда, толщина которой дается в пересчете на талую воду, $d = 1 \text{ кг/дм}^3$).

Величина TC_1 может быть рассчитана из общей щелочности льда, поскольку при эмиссии CO_2 общая щелочность не должна изменяться. Тогда $TC_1 = TA_{\text{измер}} \times 0,94$. Общее количество CO_2 , выделившееся при образовании льда, $F(CO_2)$, ммоль/ m^2 , получим, суммируя потери CO_2 по всем слоям льда:

$$F(CO_2) = \sum_{i=1}^n \Delta(CO_2)_i. \quad (9)$$

Результаты расчетов представлены на рис. 3б. Как видно из рисунка, для всех исследованных кернов характер изменчивости $F(CO_2)$ от толщины льда одинаков. Основная эмиссия CO_2 происходит из снежиры на поверхности льда и из верхней части керна. Эмиссия CO_2 из снежиры составляет от 70 до 90 % потенциально возможной. Из верхнего слоя льда толщиной 5 см выделение CO_2 составляет от 5 до 30 % от потенциально возможного (доля выделившегося CO_2 возрастает с увеличением возраста льда). Для слоев льда, лежащих глубже 20 см, в пределах ошибки измерений потери CO_2 практически не происходят. По этой причине количество выделяемого CO_2 мало зависит от толщины льда. В период с начала осеннего образования льда по начало мая в атмосферу выделяется 20 ± 4 ммоль/ m^2 CO_2 . Для исследуемого льда толщиной 1 м эмиссия CO_2 составляет примерно 10 % от потенциально возможной.

При обсуждении результатов модельных опытов было высказано предположение, что разделение продуктов реакции (1) в образующемся льду может быть затруднено и это может препятствовать эмиссии CO_2 в атмосферу. Данные натуральных наблюдений подтверждают это. Действительно, в нашем случае температура снега на поверхности льда, температура льда, полученного при замерзании морской воды в искусственных условиях, и, вероятно, температура верхнего слоя льда толщиной 5 см достаточно близки. Однако высокая эффективность эмиссии CO_2 имеет место только для снежиры на поверхности льда. Это происходит потому, что здесь суще-

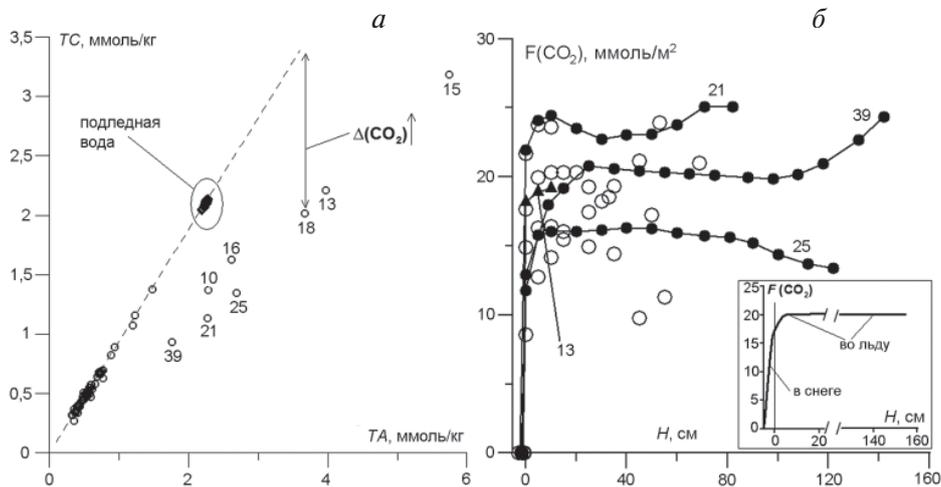


Рис. 3. Корреляция между общим неорганическим углеродом и общей щелочностью в кернах (а) и зависимость потока CO_2 в атмосферу в зависимости от толщины льда (б)

На врезке – общий характер изменчивости эмиссии CO_2 от толщины исследуемого льда. Эллипсом обведены значения TC для подледной морской воды, ΔCO_2 – уменьшение TC за счет эмиссии CO_2 в атмосферу, цифры – номера кернов

ствуют, на наш взгляд, наиболее благоприятные условия для разделения продуктов реакции (1). Высокая соленость снежур объясняется тем, что в процессе роста льда происходит выдавливание рассола на его поверхность. Замерзание этого рассола приводит не к образованию компактной массы льда, а к образованию большого количества маленьких отдельно расположенных кристаллов пресного льда и выпавших в осадок солей [3]. Из такой системы удаление CO_2 должно, по-видимому, происходить без особых затруднений. Следует заметить, что затруднение разделения продуктов реакции не позволяет глубоко сместить равновесие реакции (1) вправо, т.е. препятствует разложению гидрокарбоната кальция. Возможно, по этой причине в основной толще льда отношение TA/Sal , несмотря на опреснение льда, остается практически постоянным.

Результаты, полученные в настоящем исследовании, позволяют оценить годовой поток эмиссии углекислого газа, обусловленный образованием льда, зная площадь образующегося льда. Если принять, согласно работе [4], что в Арктическом бассейне и арктических морях (Линкольна, Бофорта, Чукотском, Восточно-Сибирском, Лаптевых и Карском) площадь однолетнего льда, образующегося за зиму, составляет $1,4 \times 10^{12} \text{ м}^2$, то эмиссия CO_2 в атмосферу, вызванная образованием льда, составляет порядка 3×10^{10} моль/год. Возможно, что при определенных условиях оцененная нами эмиссия CO_2 может приводить к сезонному повышению концентрации углекислого газа в приледном слое атмосферы [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложен метод определения общего неорганического углерода в молодом и однолетнем морском льду. В результате модельных опытов по замораживанию морской воды и гидрохимического анализа реального морского льда получены следующие результаты:

- при образовании морского льда общий неорганический углерод включается в лед в том же отношении к солености, в котором он находится в подледной морской воде;
- в процессе образования и роста льда протекает реакция разложения гидрокарбоната кальция с образованием CaCO_3 и CO_2 ;
- затруднение разделения продуктов реакции разложения гидрокарбоната кальция – важный фактор, ограничивающий количество CO_2 , выделяющегося при образовании льда;
- эмиссия углекислого газа в процессе роста льда происходит главным образом в снежуре на его поверхности и в верхнем слое льда, по этой причине количество углекислого газа, поступившего в атмосферу в период с начала образования льда до начала его летнего таяния практически не зависит от толщины льда;
- оценка плотности потока эмиссии CO_2 составляет 20 ± 4 ммоль/м², что составляет примерно 10 % от максимально возможного количества CO_2 , которое могло бы выделиться при условии полного разложения гидрокарбоната кальция во льду толщиной 1 м;
- годовой поток эмиссии CO_2 , обусловленный образованием льда в Северном Ледовитом океане, может быть оценен величиной 3×10^{10} моль/год.

Данная работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 09-05-00652-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 17.1.5.05-85. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков. М.: Издательство стандартов, 1985. 15 с.
2. Иванов А.В. Гляциогенный круговорот веществ. Хабаровск: Изд-во ИВЭП ДВО РАН, 1993. 94 с.

3. *Макитас А.П.* Тепловой баланс арктических льдов в зимний период. Л.: Гидрометеиздат, 1984. 66 с.
4. *Мельников И.А.* Экосистема арктического морского льда. М.: Изд-во Ин-та океанологии им. П.П.Ширшова РАН, 1989. 192 с.
5. *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 CO₂ // *Океанология*. 2009. Т. 49. № 1. С. 61–69.
6. *Недашковский А.П., Швецова М.Г.* Общий неорганический углерод в морском льду // *Океанология*. 2010. Т. 50. Вып. 6. В печати.
7. *Современные методы гидрохимических исследований океана*. М.: Изд-во Ин-та океанологии им. П.П.Ширшова РАН, 1992. 200 с.
8. *Химия морской воды и аутигенное минералообразование*. М.: Наука, 1989. 262 с.
9. *Цуриков В.Л.* Жидкая фаза в морских льдах. М.: Наука, 1976. 210 с.
10. *Alekseev G.V., Nagurny A.P.* Role of Sea Ice in the Formation of Annual Carbon Dioxide Cycle in the Arctic // *Doklady Earth Sciences*. 2007. Vol. 417A. № 9. P. 1398–1401.
11. *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 // *Geophysical Res. Lett.* 2008. Vol. 35. L08501, doi:10.1029/2008GL033540.
12. *Dieckmann G.S., Nehrke G., Uhlig C., Gottlicher J., Gerland S., Granskog M.A., Thomas D.N.* Brief communication: ikaite (CaCO₃*6H₂O) discovered in Arctic sea ice // *The Cryosphere Discuss.* 2010. Vol. 4. P. 153–161.
13. *Killawee J.A., Fairchild I.J., Tison J.-L., Janssens L., Lorrain R.* Segregation of solutes and gases in experimental freezing of dilute solutions: Implications for natural glacial systems // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1998. Vol. 62. № 23/24. P. 3637–3655.
14. *Millero F.J.* Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1995. Vol. 59. № 4. P. 661–677.
15. *Richardson C.* Phase relationship in sea ice as a function of temperature // *J. of Glaciology*. 1976. Vol. 17. № 77. P. 507–519.
16. *Tison J.-L., Haas C., Gowing M.M., Sleewaegen S., Bernard A.* Tank study of physico-chemical controls on gas content and composition during growth of young sea ice // *J. of Glaciology*. 2002. Vol. 48. № 161. P. 177–191.
17. *Weiss R.F.* Carbon dioxide in water and seawater – the solubility of nonideal gases // *Mar. Chem.* 1974. Vol. 2. P. 203–215.

A.P.NEDASHKOVSKY, A.P.MAKSHTAS

EMISSION OF CO₂ INTO THE ATMOSPHERE DURING THE FORMATION OF THE ARCTIC SEA ICE

On the basis of experimental investigations, executed in 2007–2008 on the drifting station «North Pole-35», the variations of total alkalinity and total inorganic carbon in first-year sea ice are analyzed. It is shown that in the main part of sea ice the relations between salinity and total alkalinity, and total inorganic carbon are the same as in the under-ice sea water. It is found that during sea ice growth its upper layers, including snezhura, are the source for emission of carbon dioxide to atmosphere. The results of comparison about CO₂ emission from natural ice and its emission during artificial freezing of sea water under air temperatures –27 ... –37 °C are presented. It is demonstrated, that difficulty of separation of reaction $Ca^{2+} + 2HCO_3^- = \downarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O$ products is the important factor, controlling the emission of CO₂ during sea ice formation. The estimations show that the value of CO₂ emission during growth of sea ice from freezing to one meter thickness is about 20 mmol/m²year and the value of CO₂ emission due to sea ice cover formation in the Arctic Basin could be estimated as 3×10^{10} mol/year.

Keywords: sea ice, Arctic bay, inorganic carbon, CO₂ emission.