

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЛЕДЯНЫХ ЦВЕТОВ, НАБЛЮДАВШИХСЯ ВО ВРЕМЯ ДРЕЙФА СТАНЦИИ СП-35

канд. хим. наук А.П.НЕДАШКОВСКИЙ¹, канд. хим. наук Е.Д.ДОБРОТИНА²,
вед. инженер А.Л.РУМЯНЦЕВ²

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

² – ГНЦ РФ Арктический и антарктический научно-исследовательский институт, Санкт-Петербург, e_dobrotina@yahoo.com

Рассмотрены результаты наблюдения ледяных цветов, образовавшихся на замерзшем разводье в районе дрейфа станции СП-35 в апреле 2008 г. Описаны метеоусловия, при которых возникли ледяные цветы. Соленость ледяных цветов составляла ~ 37 psu, льда, на котором они образовались, ~ 21 psu. Приведены концентрации фосфатов, силикатов, хлоридов, сульфатов и бромидов, а также значение общей щелочности в ледяных цветах и в морском льду, на котором они наблюдались. Отношение фосфатов, силикатов, общей щелочности, а также хлоридов, сульфатов и бромидов к солености для ледяных цветов и подледной морской воды одинаково. Ободевание ледяных цветов солями, которые при замерзании морской воды могут выпадать в осадок (Na_2SO_4 и CaCO_3), не обнаружено. Предполагается, что высококонцентрированный рассол, выдавливаемый на поверхность льда, впитывается ледяными цветами раньше, чем в нем успеет произойти выпадение сульфата натрия и карбоната кальция.

Ключевые слова: ледяные цветы, морской лед, Северный Ледовитый океан.

ВВЕДЕНИЕ

В Арктике и в Антарктике существует интересное явление – ледяные цветы, образующиеся при определенных условиях на новом морском льду на разводьях [Martin, Drucker, Fort, 1995; Perovich, Richter-Menge, 1994; Style, Worster, 2009]. Наблюдения, выполненные в Антарктике, показывают, что ледяные цветы являются основным источником аэрозоля, содержащего соли морской воды, при этом бромиды, входящие в его состав, ответственны за образование брома, играющего важную роль в разрушении тропосферного озона [Barrie et al., 1988; Fan, Jacob, 1992; Kaleschke et al., 2004; Kalnajs, Avallone, 2006; Rankin, Auld, Wolff, 2000; Rankin, Wolff, Martin, 2002; Simpson et al., 2005]. Имеется ограниченное количество исследований, в которых изучался химический состав ледяных цветов (главным образом, ионный состав). По этой причине данные о химическом составе ледяных цветов, содержащие дополнительно информацию о биогенных элементах и щелочности, представленные в настоящей работе, имеют определенный интерес.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наблюдения выполнялись на станции «Северный полюс-35», дрейф которой проходил с октября 2007 г. по июль 2008 г., главным образом в котловине Нансена. В апреле 2008 г. в районе станции появлялись разводья, быстро покрывавшиеся новым

льдом. На одном из разводий, которое образовалось рядом с лагерем 26 апреля 2008 г., 28 апреля наблюдались ледяные цветы. Координаты станции в этот период были: 84° 03' с.ш. и 31° 43' в.д. Лед, образовавшийся на разводье, отбирался с помощью ножа из нержавеющей стали и помещался в полиэтиленовый контейнер. Ледяные цветы, появившиеся на этом льду, аккуратно собирались с помощью полиэтиленового совка и также помещались в контейнер. Контейнеры переносили в полевую лабораторию, собранный материал таял при температуре воздуха в лаборатории с соблюдением предосторожностей от попадания пыли. На следующие сутки талая вода анализировалась. Подледная морская вода отбиралась с помощью батометра Нискина в гидрологической лунке с горизонтов 3 и 7 м от верхней поверхности льда. Измеряемыми параметрами были соленость (Sal), фосфаты (PO_4^{3-}), силикаты (Si), общая щелочность (TA), а также хлориды, сульфаты и бромиды. Методы определения биогенных элементов, щелочности и солености применительно к исследуемым пробам подробно описаны в [Недашковский, Макштас, 2010; Недашковский, Хведынич, Петровский, 2008; Недашковский, Швецова, 2010]. Хлориды, сульфаты, бромиды и фториды определяли в лаборатории им. О.Шмидта (ААНИИ, Санкт-Петербург) с помощью ионохроматографа 761 Compact IC (Metrohm, Швейцария) с колонкой METROSEP A Supp 5 250/4.0.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фотографии ледяных цветов показаны на рис. 1. Для представления о размерах ледяных цветов рядом с ними помещен маркер длиной 14 см и диаметром 1,6 см.

На рис. 2 показаны изменения скорости ветра и температуры в период, когда происходило образование разводья, на льду которого наблюдались ледяные цветы.

На рис. 2 видно, что ледяные цветы наблюдались, когда температура воздуха заметно понизилась (до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) и скорость ветра упала до 2–3 м/с. Приведенные метеоусловия характерны для образования ледяных цветов [Martin, Drucker, Fort, 1995; Martin, Yanling, Drucker, 1996; Style, Worster, 2009].

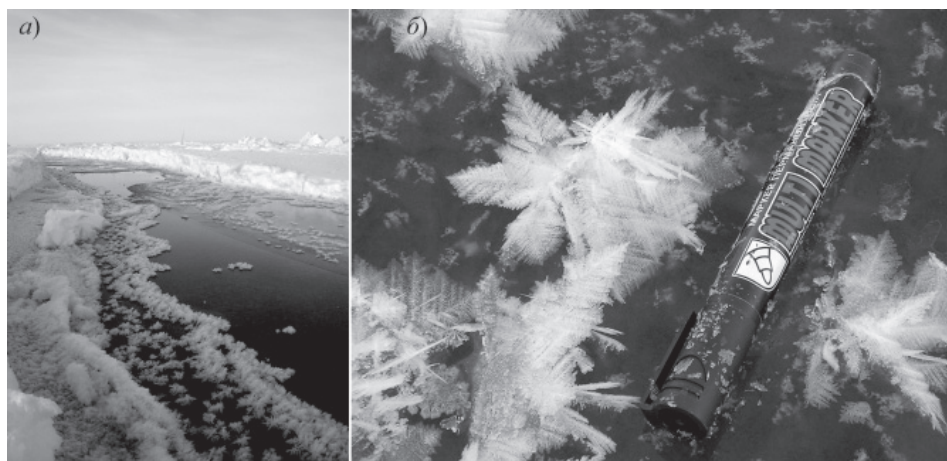


Рис. 1. Образцы ледяных цветов:

а – разводье, на котором наблюдаются ледяные цветы; *б* – ледяные цветы. Рядом с цветами помещен маркер (длина – 14 см, диаметр – 1,6 см).

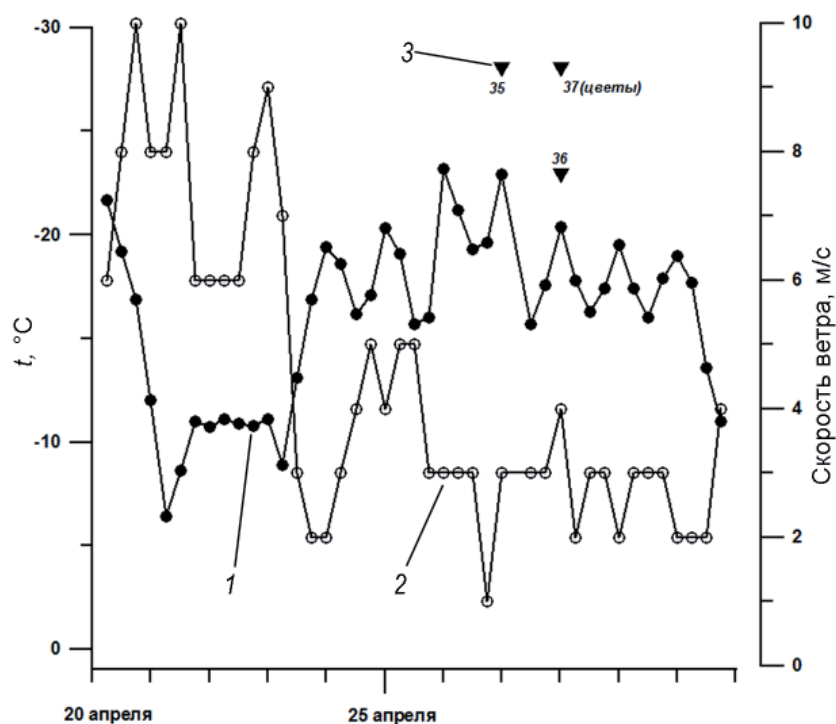


Рис. 2. Изменение температуры воздуха и скорости ветра в период образования ледяных цветов: 1 – температура; 2 – скорость ветра; 3 – время отбора образцов (треугольники). Цифры – номера образцов.

В табл. 1 представлены данные о химическом составе ледяных цветов (проба 37) и льда, образовавшегося на разводьях в апреле, в том числе и льда, на котором наблюдались ледяные цветы (пробы 35 и 36). В этой же таблице приведены коэффициенты относительного обогащения исследуемых объектов фосфатами, силикатами, общей щелочностью, хлоридами, сульфатами и бромиды, обозначаемые $K(P)$, $K(Si)$, $K(TA)$, $K(Cl)$, $K(S)$, $K(Br)$. Расчет коэффициентов относительного обогащения выполняется по формуле:

$$K(X) = \frac{([X]/Sal)_{sample}}{([X]/Sal)_{sea\ water}}, \quad (1)$$

где: $[X]$ – концентрация анализируемого элемента или общая щелочность; Sal – солёность; индекс «sample» относится к исследуемому образцу, индекс «sea water» – к подледной морской воде. В качестве характеристик подледной морской воды приняты усредненные характеристики подледной морской воды на четырех станциях в период с 17 апреля по 5 мая 2008 г.: $Sal = 34,21 \pm 0,01$ psu; $[PO_4^{3-}] = 0,46 \pm 0,01$ мкмоль/кг; $[Si] = 1,88 \pm 0,10$ мкмоль/кг; $TA = 2,263 \pm 0,001$ мэкв/кг; $[Cl^-] = 585$ mM; $[SO_4^{2-}] = 27,8$ mM; $[Br^-] = 0,86$ mM.

Из табл. 1 следует, что лед, образовавшийся на разводьях, имеет достаточно высокую солёность (до 21 psu). Относительного обогащения рассматриваемого льда силикатами, щелочностью и анализируемыми анионами не наблюдается. Имеет место некоторое обогащение фосфатами. Подобное поведение отмечалось нами ранее для

Таблица 1

Химический состав и коэффициенты относительного обогащения льда и ледяных цветов

Характеристики	Морской лед					Ледяные цветы
№ пробы	29	30	33	35	36	37
Дата	04/17/08	04/17/08	04/22/08	04/27/08	04/28/08	04/28/08
(месяц/день/год)						
Толщина льда, см	3,0	4,0	10,0	4,0	6,5	–
Sal, psu	20,74	20,52	7,97	18,56	14,02	36,56
PO ₄ ³⁻ , мкмоль/кг, [K(P)]	0,32 [1,15]	0,35 [1,26]	0,15 [1,42]	0,35 [1,38]	–	0,49 [1,01]
Si, мкмоль/кг, [K(Si)]	1,18 [1,04]	1,18 [1,05]	0,44 [1,01]	0,95 [0,92]	–	2,03 [1,01]
TA мэкв/кг, [K(TA)]	1,380 [1,01]	1,356 [1,00]	0,527 [1,00]	1,223 [1,00]	0,932 [1,01]	2,446 [1,01]
Cl ⁻ мкМ, [K(Cl)]	–	–	139 [1,02]	330 [1,04]	–	605 [0,97]
SO ₄ ²⁻ мкМ, [K(S)]	–	–	6,21 [0,96]	14,7 [0,97]	–	30,3 [1,02]
Br ⁻ мкМ, [K(Br)]	–	–	0,205 [1,02]	0,476 [1,02]	–	0,90 [0,97]

однолетнего льда в целом и для нижней части многолетнего льда [Недашковский 2011; Недашковский, Хведынич, Петровский, 2008], причем в этих случаях коэффициент относительного обогащения фосфатами составлял ~ 2.

Рассматриваемые ледяные цветы имеют соленость ~ 36,6 psu, что ~ в 2 раза больше солености льда, на котором они образовались. Данная величина солености согласуется с литературными данными [Alvarez-Aviles et al., 2008], хотя наблюдались ледяные цветы и с более высокой соленостью (~ 100 psu) [Martin, Drucker, Fort, 1995; Perovich, Richter-Menge, 1994]. Повышенная по сравнению со льдом соленость ледяных цветов объясняется высокой соленостью рассола, вытесняемого на поверхность образующегося льда, который за счет сил поверхностного натяжения впитывается ажурным каркасом, составляющим основу ледяных цветов [Alvarez-Aviles et al., 2008, Martin, Drucker, Fort, 1995; Perovich, Richter-Menge, 1994]. Предполагается, что химический состав ледяных цветов определяется химическим составом этого рассола. Считается, что в рассоле вследствие его охлаждения выпадают осадки некоторых солей, содержащихся в морской воде. По этой причине ледяные цветы, в частности, должны быть обеднены сульфатом натрия вследствие выпадения мирабилита, который согласно [Richardson, 1976] начинает образовываться при температуре ниже –8 °С. Действительно, ледяные цветы вблизи побережья Антарктиды [Rankin, Auld, Wolff, 2000; Rankin, Wolff, Martin, 2002] имеют отношение сульфаты/натрий, составляющее ~ 40 % от соответствующего отношения в морской воде. В [Alvarez-Aviles et al., 2008] для оценки вариаций сульфатов в ледяных цветах рассматривалось сульфат-хлоридное отношение. Согласно [Alvarez-Aviles et al., 2008], в Арктике (вблизи Барроу, Аляска) для «свежих» ледяных цветов медиана коэффициента относительного обогащения сульфатами составляет 1,07 (0,88–1,12) и для «зрелых» ледяных цветов – 0,93 (0,35–1,43). Таким

образом, ледяные цветы, наблюдавшиеся вблизи Аляски, в среднем не показывают обеднения сульфатами, как в Антарктике, хотя заметный разброс $K(S)$ рассматривается как доказательство выпадения мирабилита в рассоле на поверхности льда.

Согласно [Richardson, 1976] при замерзании морской воды первой солью, выпадающей в осадок, является карбонат кальция. Выпадение его начинается уже при температуре ниже $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ в виде $\text{CaCO}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$. На основании этого в [Sander, Burrows, Kaleschke, 2006] предполагается, что рассол на поверхности льда должен быть значительно обеднен карбонатами, вследствие чего должно наблюдаться существенное обеднение ледяных цветов щелочностью по сравнению с подледной морской водой. Считается, что обеднение ледяных цветов щелочностью – важный фактор, способствующий образованию брома [Sander, Burrows, Kaleschke, 2006]. Это связывается с тем, что аэрозоль, образующийся из ледяных цветов, щелочность которых мала, взаимодействуя с сильными кислотами, получающимися в результате окисления SO_2 и NO_2 , легко становится кислым ($\text{pH} \sim 3$), а кислая среда необходима для протекания реакции: $\text{HOBr} + \text{H}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Предположение об обеднении ледяных цветов щелочностью кажется довольно разумным, поскольку обеднение ледяных цветов сульфатами, выпадающими в осадок при более низких температурах, можно считать доказанным.

В нашем случае коэффициенты обогащения ледяных цветов рассматриваемыми биогенными элементами и анионами, а также щелочностью практически равны 1. Таким образом, химический состав исследуемых ледяных цветов близок к химическому составу подледной воды. Наши данные не показывают обеднения ледяных цветов сульфатами и не подтверждают предположения об обеднении ледяных цветов карбонатами. Причина, возможно, заключается в том, что образование кристаллов $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCO}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ испытывает кинетические затруднения. Предположение о затруднении выпадения в осадок карбоната кальция при образовании морского льда высказывалось нами ранее [Недашковский, Макштас, 2010]. Склонность сульфата натрия к образованию пересыщенных растворов – общеизвестный факт [Реми, 1972]. Учитывая, что интервал времени, в течение которого разводье покрывается льдом и на этом льду образуются ледяные цветы, мал, можно предположить, что в рассоле, который впитывается ледяными цветами, осадки солей еще не успели выпасть. Мы не нашли в литературе экспериментальных данных по щелочности ледяных цветов. В то же время в [Kalnajs, Avallone, 2006] приводятся значения pH воды, полученной при таянии ледяных цветов, отобранных у Антарктического побережья: 8,1–8,7 (при величине pH поверхностной морской воды 8,2). Повышенные значения pH позволяют предположить, что ледяные цветы имеют, по-видимому, достаточную высокую щелочность. Данное наблюдение находится в согласии с нашими измерениями.

Особенностью льда, наблюдаемого нами в экспедициях СП-34 и СП-35, является относительное обогащение фосфатами. Для рассматриваемых ледяных цветов, как отмечалось выше, этот эффект отсутствует. Возможное объяснение того, что для льда $K(P) > 1$, приводилось в [Недашковский 2011; Недашковский, Хведьнич, Петровский, 2008]. Здесь можно высказать несколько иное объяснение, из которого следует, что морской лед может быть обогащен фосфатами, а ледяные цветы нет. Как и ранее, мы предполагаем, что на границе лед – морская вода существует поверхностный микрослой, который обогащен органическими соединениями фосфора. Среди органических соединений фосфора, поступающих из поверхностного микрослоя в морской лед, присутствуют лабильные соединения, которые в ходе определения фосфатов раз-

рушаются с образованием фосфат-ионов, что, возможно, приводит к повышенному значению К(Р). В концентрированном рассоле, содержащемся в морском льду, может происходить высаливание органических соединений фосфора. Вследствие этого рассол, вытесняемый на поверхность нового льда, может содержать практически только неорганические формы фосфора, которые включаются в лед пропорционально солёности. В этом случае обогащение ледяных цветов фосфатами может не наблюдаться.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе приведены результаты наблюдений ледяных цветов, образовавшихся в апреле 2008 г. на разводье вблизи лагеря экспедиции СП-35. Метеоусловия, при которых наблюдался данный феномен, были характерными для образования ледяных цветов. Ледяные цветы имеют солёность более высокую, чем солёность подледной воды. Химический состав ледяных цветов соответствует составу подледной морской воды. Обогащения или обеднения наблюдаемых нами ледяных цветов исследуемыми элементами не наблюдается. Таким образом, наши данные не подтверждают обеднения ледяных цветов сульфатами и не подтверждают предположения об обеднении ледяных цветов щёлочностью. Мы полагаем, что выпадение в осадок сульфата натрия и карбоната кальция при замерзании морской воды происходит относительно медленно. Вследствие этого высококонцентрированный рассол, выдавливаемый на поверхность льда, впитывается ледяными цветами раньше, чем в нём образуются твёрдые фазы мирабилита и икаита. Высокое содержание бромид-ионов в ледяных цветах, обусловленное их высокой солёностью, подтверждает потенциальную возможность ледяных цветов служить источником брома, разрушающего озон. В то же время ледяные цветы с высоким содержанием CaCO_3 могут быть источником аэрозоля с высокой щёлочностью, что может замедлять разрушение тропосферного озона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Недашковский А.П. Исследование химического состава арктического морского льда // Вклад России в Международный полярный год 2007/08. Океанография и морской лёд. М.: Изд-во Paulsen, 2011. С. 407–422.
2. Недашковский А.П., Макитас А.П. Эмиссия CO_2 в атмосферу при образовании арктического морского льда // Проблемы Арктики и Антарктики. 2010. № 3 (86). С. 35–44.
3. Недашковский А.П., Хведынич С.В., Петровский Т.В. Фосфаты и силикаты в морском льду высокоширотной Арктики (по материалам дрейфующей станции «Северный полюс-34») // Океанология. 2008. Т. 48. Вып. 5. С. 698–708.
4. Недашковский А.П., Швецова М.Г. Общий неорганический углерод в морском льду // Океанология. 2010. Т. 50. Вып. 6. С. 910–917.
5. Рими Г. Курс неорганической химии. Т. 1. М.: Изд-во Мир, 1972. 202 с.
6. Alvarez-Aviles L., Simpson W.R., Douglas T.A., Sturm M., Perovich D., Domine F. Frost flower chemical composition during growth and its implications for aerosol production and bromine activation // J. Geophys. Res. 2008. Vol. 113. D21304. doi:10.1029/2008JD010277.
7. Barrie L.A., Bottenheim J.W., Schnell R.C., Crutzen P.J., Rasmussen R.A. Ozone destruction and photochemical reactions at polar sunrise in the lower Arctic atmosphere // Nature. 1988. Vol. 334. P. 138–141.
8. Fan S.-M., Jacob D. J. Surface ozone depletion in Arctic spring sustained by bromine reactions on aerosols // Nature. 1992. Vol. 359. P. 522–524.

9. Kaleschke L., Richter A., Burrows J., Afe O., Heygster G., Notholt J., Rankin A.M., Roscoe H.K., Hollwedel J., Wagner T., Jacobi H.-W. Frost flowers on sea ice as a source of sea salt and their influence on tropospheric halogen chemistry // *Geophys. Res. Lett.* 2004. Vol. 31. L16114. doi:10.1029/2004GL020655.
10. Kalnajs L.E., Avallone L.M. Frost flower influence on springtime boundary-layer ozone depletion events and atmospheric bromine levels // *Geophys. Res. Lett.* 2006. Vol. 33. L10810. doi:10.1029/2006GL025809.
11. Martin S., Drucker R., Fort M. A laboratory study of frost flower growth on the surface of young sea ice // *Journal of Geophysical Res.* 1995. Vol. 100. № C4. P. 7027–7036.
12. Martin S., Yanling Y., Drucker R. The temperature dependence of frost flower growth on laboratory sea ice and the effect of the flowers on infrared observations of the surface // *J. Geophys. Res.* 1996. Vol. 101. № C5. P. 12111–12125.
13. Perovich D. K., Richter-Menge J.A. Surface characteristics of lead ice // *J. Geophys. Res.* 1994. Vol. 99. № C8. P. 16341–16350.
14. Rankin A.M., Auld V., Wolff E.W. Frost flower as a source of fractionated sea salt aerosol in the polar regions // *Geophys. Res. Lett.* 2000. Vol. 27. № 21. P. 3469–3472.
15. Rankin A.M., Wolff E.W., Martin S. Frost flowers: Implications for tropospheric chemistry and ice core interpretation // *J. Geophys. Res.* 2002. Vol. 107. № D23. 4683. doi:10.1029/2002JD002492.
16. Richardson C. Phase relationship in sea ice as a function of temperature // *J. of Glaciology.* 1976. Vol. 17. № 77. P. 507–519.
17. Sander R., Burrows J., Kaleschke L. Carbonate precipitation in brine – a potential trigger for tropospheric ozone depletion events // *Atmos. Chem. Phys.* 2006. № 6. 4653–4658.
18. Simpson W.R., Alvarez-Aviles L., Douglas T.A., Sturm M., Domine F. Halogen in the coastal snow pack near Barrow Alaska: Evidence for active bromine air-snow chemistry during springtime // *Geophys. Res. Lett.* 2005. Vol. 32. L04811. doi:10.1029/2004GL021748.
19. Style R.W., Worster M.G. Frost flower formation on sea ice and lake ice // *Geophys. Res. Lett.* 2009. Vol. 36. L11501. doi:10.1029/2009GL037304.

A.P.NEDASHKOVSKY, E.D.DOBROTINA, A.L.RUMYANTSEV

CHEMICAL COMPOSITION OF FROST FLOWERS ON THE DRIFTING STATION «NORTH POLE-35»

The study presents results of observation of frost flowers formed on the surface of young sea ice at the lead in the drifting station «North Pole-35» region (Nansen basin, April 2008). Weather conditions during generation of frost flowers are given. The salinity of frost flowers was ~ 37 psu, the salinity of ice on which they were formed was ~ 21 psu. Chemical composition of frost flowers and sea ice (concentrations of phosphates, silicates, chlorides, sulphates and bromides, and also value of the total alkalinity) was studied. No depletion of frost flowers with salts, which can precipitate during seawater freezing, was detected. It is assumed that highly concentrated brine, squeezed out on the ice surface is absorbed by the frost flowers before the mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$) and ikaite ($\text{CaCO}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$) precipitation in the brine occurs.

Keywords: sea ice, frost flower, Arctic Ocean.