

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ КРИОЛОГИИ ЗЕМЛИ

УДК 504.064.36:550.4(470.13–924.81)

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ СНЕЖНОГО ПОКРОВА:
МОРОЗНОЕ КОНДЕНСИРОВАНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ ЭМИССИЙ
(НА ПРИМЕРЕ РАЙОНОВ НЕФТЕДОБЫЧИ В БОЛЬШЕЗЕМЕЛЬСКОЙ ТУНДРЕ)**

М.П. Тентюков

*Институт биологии Коми научного центра УрО РАН,
167982, Сыктывкар, ул. Коммунистическая, 28, Россия, tentukov@ib.komisc.ru*

Анализируются результаты геохимических исследований снежного покрова в районах нефтяных месторождений на Крайнем Севере. Даны оценки изменений ионно-солевого состава снеговой воды, характеризующие загрязнение за два зимних периода. Показана геохимическая роль метеорологических факторов в формировании аэротехногенного загрязнения снежного покрова. Рекомендуется различать накопление техногенных эмиссий в снежной толще при снегопадах и выпадении инея. Высказывается предположение об увеличении доли последнего в формировании аэротехногенного загрязнения снежного покрова Субарктики в условиях возросшей циклонической активности.

Загрязнение атмосферы, снежный покров, техногенные эмиссии, морозное конденсирование газов, нефтяные месторождения, геохимическая индикация, тундровые ландшафты

**FEATURES OF THE SNOW COVER POLLUTION FORMATION:
FROSTY CONDENSATION OF MAN-CAUSED EMISSION
(BY THE EXAMPLE OF PETROLEUM PRODUCTION REGIONS IN BOL'SHEZEMEL'SKAYA TUNDRA)**

M.P. Tentyukov

*Institute of Biology, Komi Scientific Centre, Ural Branch of RAS,
167982, Syktывkar, Kommunisticheskaya str., 28, Russia, tentukov@ib.komisc.ru*

Results of the snow cover geochemical researches in the Far North oilfield have been analyzed. Changes in the ion-salt composition of snow-water, characterizing pollution for 2 winter periods, have been estimated. Geochemical role of the meteorological factors in the man-caused pollutions of the snow cover has been shown. It is recommended to differ the accumulations of the man-caused emissions in the snow cover during snowfall and the hoar-frost falling. The increasing role of the hoar-frost falling in man-caused pollution of the Subarctic snow cover under the increased cyclonic activity has been suggested.

Atmospheric pollution, snow cover, man-caused emissions, gas frost condensation, oilfield, geochemical indication, tundra landscapes

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что в снежном покрове за время его формирования накапливаются не только аэрозольные выпадения, отражающие природный состав атмосферы, но и продукты техногенных эмиссий, которые в составе твердых гидрометеоров (снега, изморози, инея) аккумулируются в снежной толще. Поэтому геохимическое изучение снежного покрова для индикации техногенного загрязнения территорий, характеризующихся наличием продолжительного периода с устойчивым снежным покровом, постоянно привлекает внимание исследователей. В последнее время этот интерес возрос благодаря активизации работ по разведке и освоению

новых месторождений углеводородного сырья в районах Крайнего Севера.

Исследовательские аспекты изучения снежного покрова. Со времени появления работы А.И. Воейкова в 1871 г., в которой ученый впервые обратил внимание на снежный покров, играющий важную роль в природных процессах [Воейков, 1949], накопилась многочисленная литература. Библиографический список, отражающий основные направления исследований снежного покрова, продолжающихся и в настоящее время, дан И.Д. Копаневым [1982]. Их тематика связана с изучением роли снежного покрова в физико-гео-

графическом процессе, получением данных о физико-механических свойствах снега, процессах его формирования и таяния, разработкой методик снежной мелиорации в практике земледелия и борьбы со снежными заносами и лавинами, а также методик снегомерных наблюдений на гидрометеорологической сети для подготовки прогнозов запаса воды в почве, условий выпаса скота в районах отгонно-пастбищного животноводства и оленеводства, составления прогнозов весеннего стока и параметров половодья.

Наряду с ними, а часто и параллельно проводились химические исследования состава снега. Их развитие в рамках территориального распределения характеристик снежного покрова обусловило формирование научного направления, связанного с геохимическими исследованиями снежного покрова. Впервые оно было обозначено в двух работах, опубликованных в 1936 г. В них снежный покров рассматривался как депонирующий субстрат для естественной [Влодавец, 1936] и техногенной пыли [Вашков и др., 1936]. В качестве самостоятельного объекта геохимического опробования снежный покров впервые использован при изучении ореолов рассеяния рудных месторождений [Колотов и др., 1965], а также оказался достаточно информативным при выявлении аэротехногенного загрязнения [Елпатьевский, 1976]. Как геохимический фактор в почвообразовательных процессах снежный покров впервые рассмотрен в работах М.А. Глазовской [1952] и И.Н. Степанова [1962]. С конца прошлого века геохимическое изучение снежного покрова стало активно развиваться в рамках экологических исследований для индикации техногенного загрязнения [Глазовский и др., 1983; Беликова и др., 1984; Белоорцева, 1999], а также при оценке трансграничного переноса сульфатов [Василенко и др., 1985] и связанного с ним загрязнения поверхностных вод [Бреслав и др., 1985; Оболкин, 1991]. Вместе с тем следует под-

черкнуть, что во всех упомянутых¹ выше работах отмечается одна черта, объединяющая их. Все они в той или иной мере описывают изменения качественных и количественных характеристик химического состава снеговой воды. Механизм, контролирующий эти изменения, оставался до недавнего времени вне круга интересов исследователей.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Выпавший на земную поверхность снег формирует снежный покров – уникальный слой, обладающий определенными свойствами, контролирующими качественные и количественные характеристики атмосферных выпадений, которые накапливаются в снежной толще в течение зимы. Являясь своеобразным “продуктом” снега, снежный покров приобретает свойства конденсированной среды, которая начинает влиять на физические свойства снега, превращая его в фирн [Кузьмин, 1957]. В снежной толще ледяные кристаллы этого новообразования формируют горизонты, различающиеся по размерности зерен, плотности их сложения. Последнее во многом обусловлено тем, что в отличие от почвенных горизонтов снежные слои находятся в постоянном обновлении, которое становится возможным благодаря тому, что в снежном покрове наряду с твердой фазой имеется некоторое количество жидкой субохлажденной воды и парообразной влаги. Между ними существует динамическое равновесие (рис. 1), контролируемое температурой [Рихтер, 1948]. Очевидно, что при нарушении этого динамического равновесия в снежном покрове происходят определенные физико-химические преобразования снега, а также качественные и количественные изменения в составе техногенных эмиссий, накопленных в снежной толще. Основанием для данного предположения служит двойственность природы свойств снега. С одной стороны, снег является главным системообразующим компонентом снежного покрова, а с другой – носителем его качеств.

Вместе с тем исследователи, занимающиеся изучением загрязнения Арктики и Субарктики, далеко не всегда в нужной мере учитывают такую двойственность влияния свойств снега, в частности, при формировании аэротехногенного загрязнения снежного покрова. Насколько известно, данные аспекты при изучении загрязнения районов Крайнего Севера ранее в литературе не рассматривались. Цель настоящей работы – раскрыть механизм процесса и установить сопутствующие ему явления.



Рис. 1. Процессы, сопровождающие фазовые переходы воды [Рихтер, 1948].

¹ Специальных работ по геохимическим исследованиям снежного покрова очень мало. В большинстве случаев в них освещаются количественные характеристики ионно-солевого состава снеговой воды. Хотя отдельные геохимические наблюдения встречаются в многочисленных трудах самого разнообразного содержания. При подготовке настоящей статьи была использована литература, содержащая более 400 названий.

ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА И ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЙ

Климатические условия зимнего периода.

Район исследований расположен в пределах Хорейверского месторождения нефти в южной подзоне Большеземельской тундры. Территория отличается суровыми климатическими условиями. Средняя годовая температура, по данным гидрометеорологической станции (ГМС) “Хорейвер”, расположенной в 60 км к северо-востоку от района исследований (см. врезку к рис. 2, б), составляет -5°C . Холодный период длится примерно 230 дней. Температура воздуха в январе $-18,7^{\circ}\text{C}$. Снежный покров устанавливается во второй декаде октября и полностью сходит в начале июня. Продолжительность периода с устойчивым снежным периодом составляет более семи месяцев (216–220 дней). Наибольшая высота снежного покрова отмечается в первой половине апреля. В течение зимы наблюдаются сильные ветра (до 6–7 м/с), а число дней с метелями доходит до 80. В безветренную погоду возможно образование туманов (в среднем 20–25 дней в течение холодного периода). При этом количество дней со штилем может доходить до 55 и более. В районе исследований выпадает осадков 550 мм в год, из них свыше половины – в холодный период [Изменение..., 1985].

Климатические и синоптические условия снегонакопления². Зима 1982/83 г. характеризу-

валась высокой циклонической активностью. При этом воздушные массы приходили в основном с юго-запада (см. рис. 2, а). Как правило, с ними связано усиление ветра и относительное повышение температуры, которое нередко сопровождалось оттепелями. В то же время в первую половину зимы часто отмечались стационарные антициклоны, обусловившие увеличение числа дней со штилем до 65, что превышает среднее многолетнее значение и, естественно, снижает среднее значение скорости ветра до 4,7 м/с. Сильные оттепели отмечались в конце ноября, а также в третьей декаде апреля. Частые осадки способствовали интенсивному накоплению снега. За время существования устойчивого снежного покрова (211 дней) 178 дней было с осадками. Общее их количество составило 221 мм.

Зимний период 1983/84 г. также характеризуется высокой циклонической активностью. Однако воздушные массы приходили со стороны Северной Атлантики (см. рис. 2, б). При этом ход температур и режим осадков оказались в пределах средних многолетних показателей. Следует заметить, что зимой 1983/84 г. наблюдалось значительно меньшее число дней с оттепелями. Средняя скорость ветров 5,7 м/с, по преобладающим направлениям – 5,0–6,7 м/с. В феврале 1984 г. отмечен максимум средней скорости за месяц – 9,8 м/с.

Таким образом, метеорологические условия зимы 1982/83 г. отличались высокой контрастно-

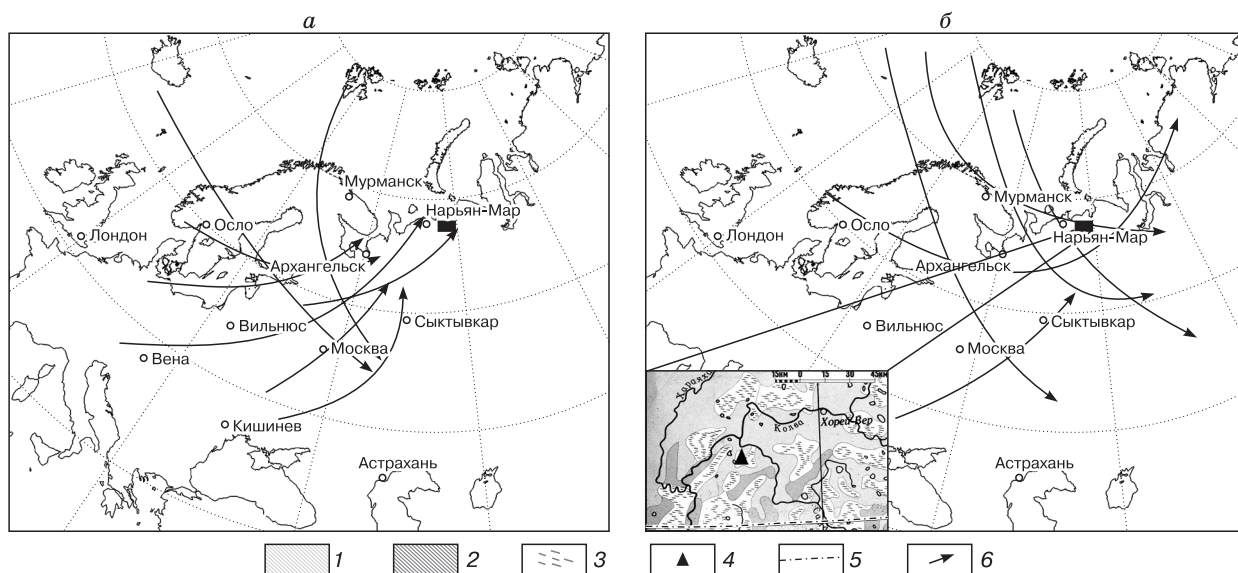


Рис. 2. Основные траектории движения циклонов зимой 1982/83 г. (а) и зимой 1983/84 г. (б) (по данным ГМС “Хорейвер”):

1 – тундра; 2 – предтундровое редколесье; 3 – болота; 4 – местоположение полевого стационара “Харьяга-26”; 5 – административная граница Республики Коми [Карта..., 1979]; 6 – воздушные потоки.

² Использованы данные ГМС “Хорейвер”.

стью – периоды относительного потепления, которые в начале зимы часто сопровождались оттепелями, сменялись кратковременными похолоданиями. Погодные характеристики зимы 1983/84 г. соответствовали средним многолетним показателям и были более стабильными. Общей чертой снегонакопления в районе исследований стало то, что ветровой режим способствовал сильному переваливанию снега.

Характеристика объекта исследования. Снегомерная съемка³ в районе полевого стационара выполнена в апреле 1983 г. Измерение высоты снежного покрова и взятие проб снега для определения его плотности проводились в соответствии с требованиями [*Проведение...*, 1985]. Средняя высота снежного покрова составила 60 см, минимальная – 0, максимальная – 175 см. Такая неравномерность залегания снега для тундры – явление известное [*Тихомиров, 1956*]. Средняя плотность снега составила 0,27 г/см³, при минимальном и максимальном значениях – 0,10 и 0,36 г/см³ соответственно. Эти значения существенно ниже полученных для тундры [*Рихтер, 1948; Тихомиров, 1956; Фотиев, 1999*], но в общем близки (0,26–0,28 г/м³) к приведенным в работе [*Копанев, 1982*].

По характеру распределения снежного покрова выделяются озерно-болотные понижения и плакорные плоскобугристые участки, выступающие в качестве местных водоразделов. Для последних величина снежного покрова колеблется от 0 до 60 см. Снег уплотнен, структура мелкозернистая по всей толще. Плотность до 0,36 г/см³. Слоистость не выражена, температурных корочек в толще снега нет. Отмеченная мощность снежной толщи в озерно-болотных понижениях – 175 см. Ее структура образована горизонтами, различающимися как по плотности снега, так и по его зернистости. Верхняя часть профиля сложена ледяными зернами с размерностью до 2 мм, нижняя – угловатыми кристаллами 2–3 мм. Плотность снега колеблется от 0,18 г/см³ в верхней части снежной толщи до 0,30 г/см³ в нижней. В средней части разреза в горизонте с мелкокристаллическим снегом отмечаются прослойки (до трех) из оледенелого снега (“температурные корки”, по Рихтеру). Толщина их неравномерна по простиранию и колеблется от 0,5 до 1,5 см. Очевидно, что их образование связано с замерзанием оттаявшего в оттепели снега. Плотность этих новообразований 0,35 г/см³, возможно, и выше. Примерзшие сверху и снизу кристаллы снега создавали дополнительную “рыхлость”, что, вероятно, снизило действительную плотность температурных корок. В связи с этим следует отметить одну интересную деталь. При проходке снежного шурфа, заложенного в болотном понижении, в нижней части снежной толщи

также отмечен уплотненный слой из оледенелого снега. Этот слой имел несколько большую мощность (до 3 см), был рыхлее верхних и залегал в 20 см над поверхностью болотного льда. Лед неровный, на его поверхности видны вмержшие стебли сфагнового мха. Снег в зоне контакта со льдом увлажнен и имел желтоватый оттенок. Сам лед был “вязким” (при обколке поверхности льда лом увязал в нем). Проверить толщину льда не удалось. В шурфе на его поверхности стала проступать вода. Возможно, это связано с наличием линзы незамерзшей воды, а ее поступление на поверхность “обеспечивала” проводящая система стеблей сфагновых мхов, вмержших в лед, которая работала как капиллярный механизм, подавая воду сквозь лед, увлажняя снег. Поэтому уплотненный слой из оледенелого снега в нижней части профиля, очевидно, образовался за счет возгонки паров болотной воды.

Источники загрязнения снежного покрова и состав техногенных эмиссий. Для исследований снежного покрова в районе буровых работ в пределах Харьягинского месторождения нефти был организован полевой стационар на строящейся буровой “Харьяга-26”. К этому времени техникой, работающей на монтаже буровой установки, израсходовано 45,7 т дизельного топлива и выделено в атмосферу по 69 кг углеводородов и сажи, окислов азота, углерода и серы – 1028, 274, 160 кг соответственно. На следующий год изучение загрязнения снежного покрова вокруг буровой “Харьяга-26” было продолжено. За это время энергосиловыми установками буровой площадки (дизельные агрегаты электростанций, автотранспортная техника, котельное оборудование, общим числом 12 единиц) использовано до 960 м³ дизельного топлива и 400 т нефти. При этом в воздух поступило по 2 т сажи и углеводородов, до 30 т окислов азота, примерно 8 т углекислого газа и до 5 т сернистого ангидрида.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

Изучение снежного покрова. При выполнении данной работы наряду с опубликованными использованы материалы экспедиционных исследований (1983–1984 гг.) на полевым стационаре Буровая “Харьяга-26”. Они были организованы в рамках программы “Изменения природной среды под влиянием нефтедобывающей промышленности на европейском северо-востоке СССР, 1985”. В соответствии с ней в 1983 г. во второй декаде апреля на территории, прилегающей к строящейся буровой “Харьяга-26”, проведена снегомерная съемка и взяты пробы снега для определения его химического состава. В 1984 г. (в первой декаде

³ Материалы обработаны совместно с З.И. Воеводовой [*Изменение...*, 1985].

апреля) во время второго экспедиционного сезона выполнено повторное геохимическое опробование снежного покрова вокруг действующей буровой "Харьга-26". Снежные шурфы для отбора проб закладывались по линиям снегомерной съемки 1983 г. Пробы отбирались стандартным весовым снегомером в двукратной повторности в полиэтиленовые пакеты. В них же производилось таяние снега. Для определения тяжелых металлов полученную воду переливали в стеклянные емкости 0,5 л и фиксировали, добавляя 1,5 мл соляной кислоты. Пробы снеговой воды для гидрохимического анализа заливали в полиэтиленовые емкости и без предварительной фиксации направляли в лабораторию. Анализы проводились в гидрохимической лаборатории Коми республиканской СЭС. Для оценки распределения компонентов в снеговой воде применялись методы математической статистики: вычисляли медианное содержание (Me), а дисперсию оценивали с помощью квартилей (Q_1 и Q_3). Выполнен корреляционный анализ ионно-солевого состава снеговой воды⁴. Использование среднего медианного обусловлено следующим. Медиана – это значение, делящее ранжированный ряд на две равные части. Поскольку в середине ряда находятся пробы с близкими содержаниями, среднее медианное устойчиво и мало зависит от закона распределения элемента в изучаемой совокупности. Указанное свойство медианы особенно важно при проведении геохимического опробования, связанного с отбором проб, взятых в пределах большой площади, когда невозможно для них допустить наличие единого типа распределения. В этом случае использование среднего медианного обеспечивает сопоставимость результатов независимо от закона распределения [Ткачев, Юдович, 1975]. Результаты приведены в таблице.

Химическая активность снеговой воды. Для сравнительной оценки изменений химического состава снежного покрова, наряду с традиционным анализом шестикомпонентного ионного состава снеговой воды, проводился расчет ионной силы (μ). Известно, что особенности протекания химических реакций между твердым телом и природным раствором зависят от растворимости химического элемента. Последнее предполагает в нем наличие эффективной концентрации растворенных ионов, соответственно которой элемент действует при химических реакциях:

$$a = fC,$$

где a – активность иона; C – его концентрация; f – коэффициент активности. Но в сильно разбавленных водных растворах активность ионов мало влияет на значения f . Более того, реакции, в которых

Химический состав снеговой воды

| Содержание (мг/л), показатель | Зима 1982/83 г. | | Зима 1983/84 г. | |
|-------------------------------|-----------------|----------------------------|-----------------|----------------------------|
| | n | $\frac{Q_1 - Q_3}{Me}$ | n | $\frac{Q_1 - Q_3}{Me}$ |
| Взвешенные вещества | 15 | $\frac{0,9 - 1,45}{1,1}$ | 29 | $\frac{2,7 - 5,4}{4,6}$ |
| C_{min} | 15 | $\frac{15,3 - 20,3}{17,9}$ | 29 | $\frac{6,7 - 10,1}{8,6}$ |
| pH | 15 | $\frac{4,4 - 4,6}{4,5}$ | 29 | $\frac{4,2 - 5,2}{4,3}$ |
| SO_4^{2-} | 15 | $\frac{4,8 - 7,2}{7,2}$ | 28 | $\frac{1,4 - 2,9}{1,9}$ |
| Cl^- | 15 | $\frac{2,6 - 3,4}{2,7}$ | 29 | $\frac{2,1 - 2,8}{2,5}$ |
| HCO^- | 15 | $\frac{2,4 - 3,0}{3,0}$ | 2 | $\frac{0,0 - 0,0}{0,0}$ |
| NO_3^- | 3 | $\frac{0,0 - 0,0}{0,1}$ | 29 | $\frac{1,11 - 1,37}{1,24}$ |
| NO_2^- | 15 | н/о | 4 | $\frac{0,01 - 0,01}{0,01}$ |
| Ca^{2+} | 15 | н/о | 29 | $\frac{0,6 - 1,6}{1,2}$ |
| Mg^{2+} | 15 | $\frac{0,3 - 0,3}{0,3}$ | 29 | $\frac{0,1 - 0,3}{0,2}$ |
| $Na^+ + K^+$ | 15 | $\frac{4,5 - 6,3}{5,4}$ | 29 | $\frac{1,0 - 2,3}{1,6}$ |
| Fe^{3+} | 8 | $\frac{0,21 - 0,29}{0,23}$ | 29 | н/о |
| Pb^{2+} | 15 | н/о | 4 | $\frac{0,01 - 0,01}{0,01}$ |
| Zn^{2+} | 8 | $\frac{0,20 - 0,28}{0,22}$ | 29 | $\frac{0,24 - 0,80}{0,40}$ |
| Cu^{2+} | 15 | н/о | 11 | $\frac{0,01 - 0,04}{0,01}$ |
| Cd^{2+} | 15 | н/о | 28 | $\frac{0,01 - 0,06}{0,03}$ |
| $\mu, 10^{-4}$ | 15 | $\frac{1,87 - 2,49}{2,31}$ | 29 | $\frac{1,18 - 2,00}{1,71}$ |
| Кол-во образцов | 15 | | 29 | |

Примечание. n – число проб с концентрацией выше чувствительности определения; н/о – не обнаружено.

принимают участие труднорастворимые соединения и сильно разбавленные природные растворы (например, чистая вода), могут рассматриваться как реакции между твердыми веществами, поскольку активность твердых веществ и чистой воды постоянны [Гаррелс, 1962]. В таких растворах коэффициент активности конкретного иона зависит толь-

⁴ Все расчеты статистик выполнены с использованием программного комплекса Ecolstat. Автор выражает глубокую благодарность его разработчику д-ру геол.-мин. наук Ю.А. Ткачеву (Институт геологии Коми НЦ УрО РАН).

ко от его заряда и ионной силы раствора. Ионную силу определяют из равенства

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2, \quad (1)$$

где C_i – концентрация конкретного иона; Z_i – его заряд. Величины ионной силы достаточно информативны при сравнении растворов различного состава и генезиса, поскольку с их помощью можно учесть удельное электростатическое взаимодействие разноименных ионов. А так как электростатическое взаимодействие представляет собой функцию квадрата их зарядов, то ионная сила – более полезный критерий оценки поведения раствора по сравнению с его концентрацией [Гаррелс, 1962].

Расчет ионной силы проводился по среднему составу главных ионов⁵ из данных гидрохимического анализа (см. таблицу). Тогда уравнение (1) для обычного шестикомпонентного состава принимает вид

$$\mu = \frac{1}{2} [C_{\text{Na}^+} \cdot (+1)^2 + C_{\text{HCO}_3^-} \cdot (-1)^2 + C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot (+2)^2 + C_{\text{Mg}^{2+}} \cdot (+2)^2 + C_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot (-2)^2 + C_{\text{Cl}^-} \cdot (-1)^2].$$

Добавление других компонентов, наличие которых может быть установлено при детальных исследованиях, изменяет полученные значения ионной силы незначительно (не более 1–2 % [Гаррелс, 1962]). Поэтому и с таким допущением результаты остаются достаточно корректными, что позволяет использовать их в исследованиях. Итоги расчетов приведены в таблице.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Критика объяснения механизма аэротехногенного загрязнения снежного покрова. Изучение загрязнения атмосферы⁶ при проведении буровых работ показало, что качественные и количественные характеристики химического состава снега на фоновых участках вокруг строящейся буровой “Харьга-26” в 1983 г., превышали аналогичные, полученные после года работы буровой [Воеводова, 1988, табл. 2]. Наличие относительно высокого содержания сульфатов в снежном покрове, а также различия в ионно-солевом составе снеговой воды позволили З.И. Воеводовой предположить, что характеристические изменения концентрации компонентов обусловлены влиянием преобладающих воздушных масс, формирующих химический состав атмосферных осадков и снежного покрова: зимой 1982/83 г. в район исследова-

ния воздушные массы приходили с урбанизированных территорий Европы (см. рис. 2, а), а зимой 1983/84 г. – с севера Атлантики (см. рис. 2, б). Однако исследования дальнего переноса сульфатов [Василенко и др., 1983] по загрязнению снежного покрова показали, что вклад трансграничной эмиссии в выпадение сульфатов в высоких широтах Арктики составляет менее 2 % [Василенко и др., 1985].

Вместе с тем известно, что некоторые газы могут сжижаться в интервале зимних температур Арктики, в частности, аммиак и диоксид серы, для которых температура сжижения составляет –33,7 и –10,0 °С соответственно. Учитывая последнее, можно предположить, что высокие концентрации сульфатов, обнаруженные в снеге вокруг строящейся буровой, не связаны с трансграничным переносом, а обусловлены морозным конденсированием диоксида серы из атмосферы и техногенных эмиссий.

Морозное конденсирование атмосферных газов и техногенных эмиссий. Концентрирование техногенных эмиссий в снежном покрове происходит одновременно с его нарастанием. При этом накопление загрязняющих веществ в снежной толще связано не только с выпадением снега, но и с оседанием на его поверхность инея [Рихтер, 1945]. Известно, что образование последнего возможно и при низких температурах при относительной влажности воздуха менее 80 %, поскольку для ледяных кристаллов эта величина будет соответствовать насыщению [Кузьмин, 1957; Хромов, 1968]. Участвуя в формировании снежного покрова, иней обеспечивает накопление в нем техногенных эмиссий, захваченных в процессе адсорбции в периоды между снегопадами. Очевидно, что формирование аэротехногенного загрязнения снежного покрова во многом будет связано с физическими свойствами ледяных кристаллов инея, образовавшихся в результате сублимации водяного пара в атмосфере.

Для ледяных кристаллов, как и для любого твердого тела, характерны наличие активной поверхности [Кузьмин, 1957] и связанная с этим возможность физической адсорбции молекул газов, химических соединений и аэрозольных частиц, находящихся в атмосфере. Предполагается, что одновременно с формированием ледяных кристаллов твердых гидрометеоров (снега, инея, изморози) зимой в приземном слое воздуха возможно образование дисперсных капель сжиженных газов (SO_2 и NH_3), источником которых может быть как атмосфера, так и техногенные эмиссии. Капли, адсорбируясь на поверхности ледяных кристаллов

⁵ Для подстановки результатов, выраженных в мг/л, в формулу необходимо перевести данные анализа в моляльность.

⁶ Выполнено З.И. Воеводовой [Изменение..., 1985]. Полевые исследования и обработка полученных результатов проводились с участием автора.

твердых гидрометеоров, могут выпадать из атмосферы и накапливаться в снежном покрове.

Установлено [Брунауэр, 1948], что чем легче сжижается газ, тем легче он адсорбируется. Другими словами, адсорбция газа растет с увеличением температуры его кипения. Так, для диоксида серы, аммиака и углекислого газа температура кипения составляет -10 , $-33,7$, -78 °С соответственно. Следовательно, в условиях Арктики процесс морозного конденсирования (сжижения) газов может быть важным источником их поступления на поверхность снежного покрова. Тогда, по-видимому, за счет морозной конденсации диоксида серы и аммиака в снежном покрове фоновых территорий эти соединения могут накапливаться в объемах, сопоставимых с техногенными эмиссиями. Кроме того, очевидно, что химические свойства этих газов сохраняются и при низких температурах. Поэтому они могут определенным образом влиять на химический состав снега и его свойства.

Геохимическая роль сжиженных газов в снежной толще и загрязнение снежного покрова: проблема кислого снега. Указанные выше газы по классификации А.И. Перельмана [Перельман, Касимов, 1999] относятся к активным. Растворяясь в природных растворах, они определяют условия миграции многих элементов. Так, диоксид серы наряду с водяными парами влияет преимущественно на кислотно-щелочные условия (обеспечивает подкисление среды за счет снижения рН). Аммиак благодаря хорошей растворимости⁷ образует в снежной толще высокие концентрации иона аммония⁸, который в свою очередь обуславливает формирование восстановительной среды в снежной толще и вызывает подщелачивание снеговой воды. Это изменяет подвижность Fe^{2+} , Cu^{+} , Mn^{2+} и некоторых других элементов, чья активность миграции зависит от окислительно-восстановительных условий (от значений Eh).

Известно, что диоксид серы хорошо растворим в воде⁹. Процесс сопровождается образованием сернистой кислоты. Сернистая кислота является восстановителем, но в присутствии кислорода воздуха медленно окисляется в серную кислоту, которая в свою очередь может быть нейтрализована аммиаком. Известно, что в водном растворе он дает щелочную реакцию. В итоге все эти химические реакции, возможность развития которых в снежной толще имеется, ведут к образованию сульфата аммония. Поэтому при наличии постоянного источника техногенных эмиссий аммиака и кислотосодержащих аэрозолей возможно устойчивое загрязнение снежного покрова нитратами.

Особенно это заметно в весеннее время, когда смена воздушных масс сопровождается значительными контрастами температур. Обычно в таких условиях осадков выпадает сравнительно мало и морозное конденсирование становится основным механизмом выведения техногенных эмиссий из приземной атмосферы. Это подтверждают результаты геохимического мониторинга снежного покрова, формировавшегося в пределах действия производственного комбината “Азот”, приведенные в работе [Никольская и др., 1983, табл. 3]. Материалы наблюдений показывают, что в морозные дни содержание контролируемых ингредиентов в снеговой воде меньше, чем в периоды оттепелей.

Турбулентный обмен между приземной атмосферой и снежным покровом и особенности распределения загрязняющих веществ в снежной толще. Сравнение результатов гидрохимического анализа проб снега, взятых в начале строительства буровой “Харьяга-26” и после года ее работы, показало наличие существенных различий в ионно-солевом составе снеговой воды (см. таблицу), а также был выявлен широкий разброс количественных показателей минерализации и основных ионов в выборке, характеризующей химический состав снега. Предполагается, что это вызвано особенностями развития турбулентности в приземной атмосфере и связанной с ней неравномерностью распределения компонентов техногенных эмиссий в снежном покрове.

В зимний период температура воздуха повышается, как правило, при проникновении циклонов. Благодаря им в Арктику поступают большие массы относительно теплого воздуха. В результате его значительного охлаждения непосредственно над снежной поверхностью возникает инверсия температуры (снеговая инверсия, по [Рихтер, 1945]). Поскольку при этом температура поверхности снежного покрова всегда ниже, чем температура в слое воздуха над ним, в приземной атмосфере возникает турбулентность и в связи с этим увеличивается скорость ветра, который тем сильнее, чем ниже температура заснеженной поверхности. Это вызывает перемешивание воздуха, интенсивность которого также зависит от вертикального градиента температуры. Турбулентность, обусловленная температурными различиями между снежным покровом и приземным слоем воздуха, может “дополняться” упорядоченной конвекцией. Наряду с турбулентными вихрями возникают восходящие и нисходящие потоки воздуха. Последние менее интенсивны, но захватывают значительные площади [Хромов, 1968].

⁷ В одном объеме воды растворяется до 700 объемов аммиака [Глинка, 1987].

⁸ Давно замечено, что зимой количество азотистых соединений в снежном покрове выше, чем в приземном слое воздуха [Рихтер, 1948].

⁹ При 20 °С в одном объеме воды растворяется приблизительно 40 объемов газа [Глинка, 1987].

Поскольку воздушные массы в циклоне характеризуются более высокой относительной влажностью, чем приземные слои воздуха над снежной поверхностью, вертикальное перемешивание воздуха в результате турбулентности приводит к обмену теплом и влагой между приземной атмосферой и подстилающей поверхностью. В процессе такого вертикального турбулентного обмена возникает вертикальный градиент концентраций атмосферных компонентов. Так как давление насыщенного пара над заснеженной поверхностью меньше, чем в приземном слое воздуха, это вызывает перемещение водяных паров по направлению к снежному покрову. При их соприкосновении с холодной поверхностью происходит сублимация водяных паров с образованием ледяных кристаллов инея на заснеженной поверхности [Рихтер, 1948; Кузьмин, 1957]. В результате относительная влажность в приземном слое воздуха понижается, что вызывает устойчивый приток из приземной атмосферы водяных паров и, возможно, тонкодисперсных капель сжиженных газов и минеральных аэрозольных частиц из состава техногенных эмиссий. В условиях контраста температур, возникающих с приходом циклонов, данный механизм действует в Арктике как своеобразный насос, “закачивая” в снежный покров избыток влаги из атмосферы, а вместе с ней и часть техногенных эмиссий. При этом происходит не только нарастание снежного покрова за счет оседания инея, но и увеличение минерализации снега. Очевидно, что с усилением циклонической актив-

ности [Титкова, Кононова, 2006] влияние морозного конденсирования техногенных эмиссий на состав загрязнения снежного покрова Арктики при освоении месторождений, а также при трансграничном переносе загрязняющих веществ, будет усиливаться.

Влияние морозной конденсации на состав комплексобразующих лигандов. Кроме сжиженных дисперсных капель диоксида серы и аммиака на поверхность снега из атмосферы могут поступать молекулы серной и азотной кислот как в составе кристаллогидратов [Тентюков, 2005], так и адсорбированные на поверхности ледяных кристаллов твердых гидрометеоров (снега, инея, изморози). Возможность накопления в снежной толще кислотосодержащих аэрозолей и дисперсных капель сжиженных газов, а также наличия в ней субохлажденной воды позволяет предполагать протекание в снежном покрове химических реакций. Главным отличием этих реакций является то, что они идут в условиях восстановительной обстановки, при низких температурах, с участием субохлажденной воды и на границе раздела фаз. Другими словами, аккумулярованные в снежной толще атмосферные выпадения, чья реакционная способность связана с восстановительной обстановкой и сохраняется при отрицательных температурах, могут инициировать развитие поверхностных химических реакций с участием минеральных частиц, накопленных в снежном покрове при его формировании и, следовательно, контролировать ионно-солевой состав снеговой воды.

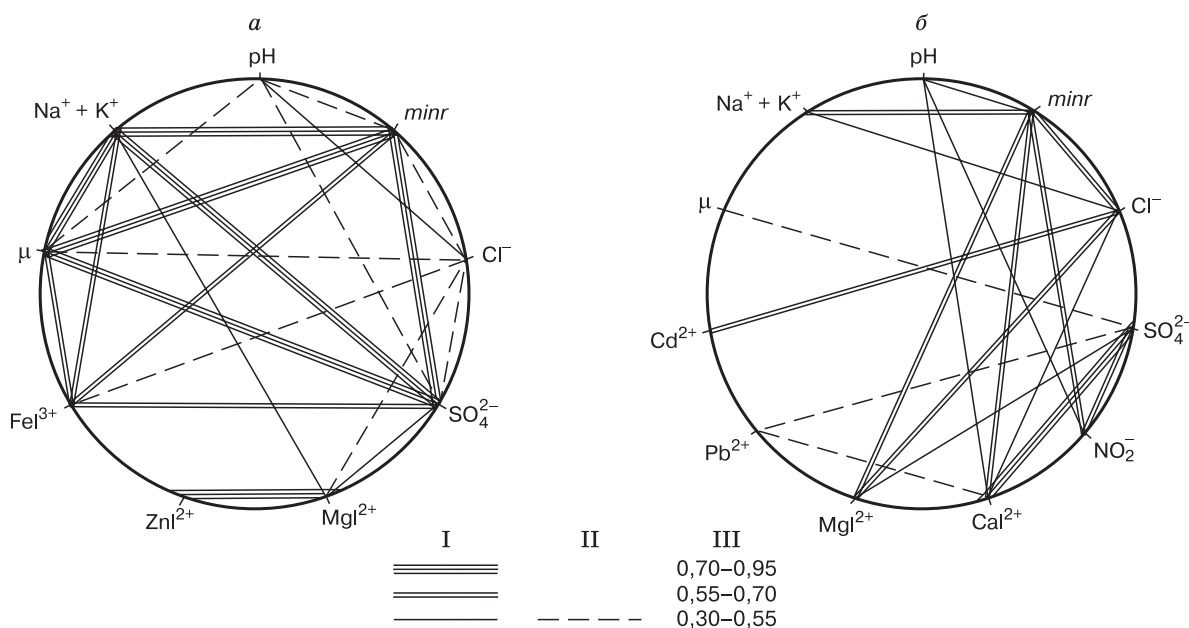


Рис. 3. Корреляционные связи между компонентами, характеризующими ионно-солевой состав снеговой воды зимой 1982/83 г. (а) и зимой 1983/84 г. (б):

I – положительная корреляция, II – отрицательная корреляция, III – интервалы значений коэффициентов корреляции.

Анализ корреляционных связей между компонентами, характеризующими ионно-солевой состав снеговой воды, полученной при геохимических исследованиях снежного покрова зимой 1983/84 г., показывает, что эти взаимосвязи существенно различаются (рис. 3).

В снежном покрове, сформировавшемся зимой 1982/83 г., перед началом снеготаяния наиболее тесные связи существуют между основными ионами (Fe^{3+} , SO_4^{2-} , $\text{Na}^+ + \text{K}^+$), показателем ионной силы раствора (μ) и минерализацией (*minr*). Характер связей показывает, что значения этих компонентов коррелируемы по схеме “каждый с каждым”, образуют своеобразную парагенную ассоциацию (см. рис. 3, а), что, по-видимому, свидетельствует о сульфатном комплексообразовании в снежной толще. Известно, что сульфатное комплексообразование осуществляется путем замещения OH^- в гидратированных комплексах по типу лигандного обмена [Козлова и др., 1999]. В связи с этим можно предположить, что интенсивный рост концентраций лигандов в снежной толще, замещающих OH^- , приводит к появлению соответствующих комплексов с различной степенью устойчивости, которые смещают равновесие в системе снеговая вода–частица в сторону растворения труднорастворимых соединений. Процесс сопровождается ростом аналитической концентрации металла в растворе и, как следствие, увеличением минерализации снежного покрова. Очевидно, что наличие окисленного железа в снеговой воде (см. таблицу) – результат гидролизного распада сульфатных комплексов железа. Тогда их минеральная форма в снежной толще в условиях восстановительной среды возможна в виде купоросов. К ним относят водные сульфаты с двухвалентным железом, которые нередко дополняются изоморфной примесью Cu , Mg , Zn , Mn . Известно, что образуются они исключительно как сезонные и техногенные минералы при вымораживании из растворов [Амичба, 1983]. В кристаллизации купоросов немаловажную роль играют процессы, протекающие на фоне отрицательных температур, для их образования требуются низкие значения pH. Для купоросов характерна высокая растворимость в воде, все они разлагаются водой с выпадением гидроксидов железа [Мирошников, Щеглова, 1959; Яхонтова, Зверева, 2000].

Таким образом, можно предположить, что при снеготаянии (во время оттепелей) в условиях аэротехногенного загрязнения постоянное поступление диоксида серы на поверхность снега будет инициировать непрерывный рост отношения лиганд/металл в снеговой воде, стимулируя увеличение концентрации металлов за счет водорастворимых солевых комплексов. Наличие тесной связи в

паре минерализация–ионная сила раствора, по-видимому, отражает возросшую химическую активность талой воды, которая ускоряет растворение минеральной пыли, сорбированной снегом, и, как следствие, повышает минерализацию снеговой воды.

В снежном покрове, образовавшемся зимой 1983/84 г., корреляционные связи компонентов снеговой воды существенно иные. Появляются более сильные связи между лигандами (SO_4^{2-} , Cl^-) и основными катионами Mg^{2+} , Ca^{2+} , $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, что обусловлено, вероятно, накоплением в снежной толще сульфатных и хлоридных солей кальция и магния. В этих условиях минерализация снеговой воды будет зависеть главным образом от сил внутренних связей химических элементов, определяющих сохранность (устойчивость) соединений при их эволюции от солевой в водорастворимую форму. Очевидно, что в случае разрушения этих связей под влиянием избирательной (неравномерной) адсорбции ионов наиболее устойчивые формы вначале накапливаются в жидкой фазе и только затем осаждаются. Состав осажденных образований будет отличаться от растворенных форм. Следовательно, можно предположить, что в условиях суровой зимы 1983/84 г. геохимические условия в снежной толще не благоприятствовали развитию комплексообразования, а также не обеспечивали достижения равновесного содержания солевых форм по отношению к их возможному водорастворимым новообразованиям. В результате в снежном покрове шло преимущественное накопление малорастворимых сульфатных и хлоридных солей, что, по-видимому, обусловило увеличение содержания взвешенных частиц в снеговой воде (см. таблицу).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выпавший на земную поверхность снег формирует снежный покров – уникальный слой с определенными свойствами, контролирующими качественные и количественные характеристики атмосферных выпадений, накопленных в снеге. Как своеобразный “продукт” снега снежный покров приобретает химические и физические свойства конденсированной среды, которая определенным образом влияет и на ионно-солевой состав снеговой воды, и на особенности накопления техногенных эмиссий в снежной толще. Механизм влияния обусловлен двойственностью природы свойств снега: с одной стороны, снег является главным системообразующим компонентом снежного покрова, а с другой – носителем его качеств. Примером этой двойственности может служить морозное конденсирование атмосферных газов и техногенных эмиссий.

Морозное конденсирование возникает в результате температурных инверсий в приземном слое воздуха, контрастность которых контролируется циклонической активностью. Для территорий, характеризующихся наличием длительного периода с устойчивым снежным покровом, морозное конденсирование техногенных эмиссий может быть главным источником аэротехногенного загрязнения снежного покрова между снегопадами.

Поскольку диоксид серы и аммиак могут сжигаться в интервале зимних температур Арктики, их накопление в снежном покрове может осуществляться в виде дисперсных капель в результате морозного конденсирования атмосферных газов и техногенных эмиссий. Поэтому следует учитывать, что при геохимическом изучении снежного покрова фоновых и техногенных территорий возможно получение близких количественных показателей, характеризующих содержание соединений серы и азота в снежной толще, а при наличии постоянного источника техногенных эмиссий аммиака и кислотосодержащих аэрозолей – устойчивое загрязнение снежного покрова нитратами.

Литература

- Амичба Т.М.** Изменение минерального состава оловянных руд в криозоне (на примере месторождений Северо-Восточной Якутии) // Структура, минералогия и зональность оловянных месторождений Северо-Востока СССР в связи с вопросами локального прогноза. М., ВИМС, 1983, с. 105–118.
- Беликова Т.В., Василенко В.Н., Назаров И.М. и др.** Характеристика фонового загрязнения сульфатами снежного покрова на территории СССР // Метеорология и гидрология, 1984, № 9, с. 47–55.
- Белоерцева И.А.** Техногенное воздействие на снежный покров Верхнего Приангарья // География и природ. ресурсы, 1999, № 2, с. 46–51.
- Бреслав Е.И., Черногаева Г.М., Василенко В.Н. и др.** Роль снежного покрова в загрязнении сульфатами поверхностных вод // Метеорология и гидрология, 1985, № 5, с. 108–111.
- Брунауэр С.** Адсорбция газов и паров: В 2-х т. Т. 1. Физическая адсорбция. М., Изд-во иностр. лит., 1948, 781 с.
- Василенко В.Н., Назаров И.М., Фридман Ш.Д.** Изучение сульфатного загрязнения территории ЕТС // Метеорология и гидрология, 1983, № 9, с. 64–71.
- Василенко В.Н., Назаров И.М., Фридман Ш.Д.** Исследование дальнего переноса сульфатов в Советской Арктике по загрязнению снежного покрова // Метеорология и гидрология, 1985, № 4, с. 114–117.
- Вашков В.И., Постников П.А., Симонов В.И.** Определение загрязнения местности промышленными отходами по исследованию снежного покрова // Гигиена и санитария, 1936, № 9, с. 18–27.
- Влодавец В.И.** Заметки о навешанном минеральном осадке на льдах // Тр. Аркт. ин-та. Л., 1936, т. 33, с. 24–32.
- Воеводова З.И.** Загрязнение природной среды атмосферными выбросами при проведении геолого-разведочных работ // Влияние геолого-разведочных работ на природную среду Большеземельской тундры: Тр. Коми НЦ УрО АН СССР. Сыктывкар, 1988, № 90, с. 57–67.
- Воейков А.И.** Влияние снеговой поверхности на климат // Избр. соч. Л.; М., Изд-во АН СССР, 1949, т. 2, 531 с.
- Гаррелс Р.** Минеральные равновесия при низких температурах и давлениях / Пер. с англ. под ред. В. Щербины. М., Изд-во иностр. лит., 1962, 305 с.
- Глазовская М.А.** Эоловые мелкоземистые накопления на ледниках Терской-Алатау // Тр. Ин-та географии АН СССР, 1952, вып. 49, с. 18–22.
- Глазовский Н.Ф., Злобина А.И., Учватов В.П.** Химический состав снежного покрова некоторых районов Верхнеокского бассейна // Региональный экологический мониторинг. (На примере Верхнеокского бассейна). М., Наука, 1983, с. 67–86.
- Глинка Н.Л.** Общая химия: Учеб. пособие для вузов / Под ред. В.А. Рабиновича. Л., Химия, 1987, 704 с.
- Елпатьевский П.В.** Химический состав снеговых вод и его изменение техногенными факторами // Геохимия зоны гипергенеза и техническая деятельность человека. Владивосток, Дальнаука, 1976, с. 45–63.
- Изменение природной среды под влиянием нефтедобывающей промышленности на европейском северо-востоке СССР (Заключительный отчет) /** Науч. архив Коми НЦ УрО РАН. Ф. 1. Оп. 9. Д. 605. Сыктывкар, 1985, 324 с.
- Карта** охраны растительного мира (Нечерноземная зона РСФСР). М-б 1:1 500 000 / Науч. ред. Е.М. Лавренко, А.С. Карпенко. М., Ботанический ин-т им. В.Л. Комарова АН СССР, 1977; ГУГК, 1979.
- Козлова О.Н., Дронова Т.Я., Соколова Т.А.** О буферных реакциях при взаимодействии тонкодисперсных фракций подзолистых почв с кислыми осадками // Почвоведение, 1999, № 6, с. 721–726.
- Колотов Б.А., Киселева Е.А., Рубейкин В.З.** К вопросу о вторичном рассеянии рудных месторождений // Геохимия, 1965, № 7, с. 878–880.
- Копанев И.Д.** Климатические аспекты изучения снежного покрова. Л., Гидрометеиздат, 1982, 239 с.
- Кузьмин П.П.** Физические свойства снежного покрова. Л., Гидрометеиздат, 1957, 179 с.
- Миросников Л.Д., Щеглова О.С.** О концентрации водорастворимых сульфатов на полуострове Челюскина // Зап. ВМО. М.; Л., 1959, ч. 88, вып. 6, с. 686–692.
- Никольская Н.К., Попова З.А., Попов К.И.** Роль снежного покрова и растительности в охране атмосферного воздуха от загрязнения // Региональный экологический мониторинг. (На примере Верхнеокского бассейна). М., Наука, 1983, с. 86–92.
- Оболкин В.А., Ходжер Т.В., Анохин Ю.А. и др.** Кислотность атмосферных выпадений в регионе Байкала // Метеорология и гидрология, 1991, № 1, с. 55–60.
- Перельман А.И., Касимов Н.С.** Геохимия ландшафта. М., Астрель-2000, 1999, 768 с.
- Проведение** снегосъемок // Наставления гидрометеорологическим станциям и постам. Л., Гидрометеиздат, 1985, вып. 3, ч. 1, с. 38–45.
- Рихтер Г.Д.** Снежный покров, его формирование и свойства. М., Изд-во АН СССР, 1945, 120 с.
- Рихтер Г.Д.** Роль снежного покрова в физико-географическом процессе // Тр. Ин-та географии АН СССР, 1948, вып. 40, 171 с.

- Степанов И.Н.** Снежный покров и формирование почв высокогорий // Почвоведение, 1962, № 3, с. 44–51.
- Тентюков М.П.** Ожелезнение поверхности тундр Центрального Ямала как природно-техногенный феномен // Криосфера Земли, 2005, т. IX, № 4, с. 18–28.
- Титкова Т.Б., Кононова Н.К.** Связь аномалий накоплений снега и общей циркуляции атмосферы // Изв. РАН. Сер. геогр., 2006, № 1, с. 35–46.
- Тихомиров Б.А.** Некоторые особенности снежного покрова тундры и его влияние на существование растительности // Снег и талые воды: их изучение и использование / Отв. ред. Г.Д. Рихтер. М., Изд-во АН СССР, 1956, с. 206–239.
- Ткачев Ю.А., Юдович Я.Э.** Статистическая обработка геохимических данных. М., Наука, 1975, 233 с.
- Фотиев С.М.** Закономерности формирования ионно-солевого состава природных вод Ямала // Криосфера Земли, 1999, т. III, № 2, с. 40–65.
- Хромов С.П.** Метеорология и климатология: Учебник для вузов. Л., Гидрометеиздат, 1968, 491 с.
- Яхонтова Л.К., Зверева В.П.** Основы минералогии гипергенеза: Учеб. пособие. Владивосток, Дальнаука, 2000, 336 с.

*Поступила в редакцию
26 сентября 2006 г.*