

СНЕЖНЫЙ ПОКРОВ И ЛЕДНИКИ

УДК 551.578.46:528.8(1–924.82)

DOI: 10.21782/KZ1560-7496-2018-2(61-69)

**ОСОБЕННОСТИ ПОСЛОЙНОЙ ИЗМЕНЧИВОСТИ
ИНТЕГРАЛЬНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СНЕЖНОГО ПОКРОВА
В СРЕДНЕТАЕЖНОЙ ЗОНЕ НА СЕВЕРО-ВОСТОКЕ ЕВРОПЕЙСКОЙ РАВНИНЫ****М.П. Тентюков***Институт естественных наук Сыктывкарского государственного университета имени Питирима Сорокина,
167001, Сыктывкар, Октябрьский просп., 55, Россия; tentukov@yandex.ru*

Приведены результаты апробации модернизированного устройства для послойного снегоотбора, позволяющего проследить изменения интегральных физико-химических параметров (водородный показатель, окислительно-восстановительный потенциал, удельная электропроводность и плотность снега) в толще снежного покрова во время его формирования в среднетаежной зоне на северо-востоке Европейской равнины. Оценена информативность использования данных параметров для мониторинга аэрозольного загрязнения снежного покрова.

Geochemistry of snow, monitoring, oxidation-reduction potential, electrical conductivity, layer-by-layer snow sampler, snow cover

**FEATURES OF LAYERED VARIABILITY OF INTEGRAL PHYSICO-CHEMICAL PARAMETERS
IN THE SNOW COVER IN THE MIDDLE TAIGA ZONE
IN THE NORTH-EAST OF THE EUROPEAN PLAIN****M.P. Tentyukov***Institute of Natural Sciences, Pitirim Sorokin Syktyvkar State University,
55, Octoberskiy prosp., Syktyvkar, 167001, Russia; tentukov@yandex.ru*

The results of testing an upgraded device for layer-by-layer snow sampling have been used to determine changes in the integrated physical-chemical parameters of snow (pH value, ox-red potential, conductivity and density of the snow) in the snow mass during its formation in the mid-taiga zone in the northeast of the European Plain. The value of these parameters for monitoring aerosol pollution of the snow cover has been estimated.

Geochemistry of snow, monitoring, oxidation-reduction potential, electrical conductivity, layer-by-layer snow sampler, snow cover

ВВЕДЕНИЕ

Еще в 1871 г. А.И. Воейков обратил внимание на важную роль снежного покрова в природных процессах [Воейков, 1949]. В этой работе ученый впервые сформировал основные направления исследований снежного покрова, традиционно развивающиеся и сегодня [Котляков, 2002]. Однако следует заметить, что большая часть снеговедческих работ посвящена тематике, где снежный покров рассматривается как депонирующая среда, в которой накапливаются и сохраняются вещества, поступающие на поверхность из приземной атмосферы [Скрипальщикова и др., 2002; Локощенко, 2005; Павлов и др., 2011; Yunker, Macdonald, 2003; Meyera, Waniaa, 2008; AMAP Assessment..., 2009; Rempillo et al., 2011].

Между тем развитие исследований изменчивости химического состава снега в рамках территориального распределения характеристик снеж-

ного покрова обусловило формирование научного направления, связанного с геохимическим изучением снежного покрова. Его начало в 1936 г. было обозначено в двух работах, где 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 был использован при изучении ореолов рассеяния рудных месторождений [Колотов и др., 1965] и выявления аэротехногенного загрязнения [Елпатьевский, 1976].

Геохимическое исследование снежного покрова оказалось информативным при индикации техногенного загрязнения ландшафтов [Глазовский и др., 1983; Белоерцева, 1999; Walker et al., 2003], оценке трансграничного переноса сульфатов [Василенко и др., 1985] и дальнего атмосфер-

ного переноса аэрозолей [Ганзей, Разжигаяева, 2006; Шевченко и др., 2015; Welch et al., 1991], а также загрязнения поверхностных вод [Бреслав и др., 1985] и городских ландшафтов [Экогеохимия..., 1995].

Следует отметить, что указанные работы, относящиеся к геохимической тематике, объединяет одна черта: все они в той или иной мере характеризуют изменения качественных и количественных параметров химического состава снега в объеме снежной массы. Между тем, согласно существующим представлениям, снежный покров – это своеобразная осадочная пористая порода, состоящая из двухкомпонентной (воздух–вода) среды, в которой ледяные кристаллы, формируя структуру и текстуру снежной толщи, образуют стенки пор. Из-за постоянно протекающих в снежной толще процессов сублимации поры в снеге, в отличие от других пористых пород, всегда насыщены водяным паром. Его конденсация приводит к появлению субохлажденной пленочной жидкости. В больших порах она выстилает их поверхность, а в узких образует капиллярную жидкость. Возможность образования субохлажденной пленочной жидкости на поверхности ледяных кристаллов теоретически показана Б.П. Вейнбергом [1940], а экспериментально – В.И. Квиллидизе с соавторами [1970]. Предполагается, что градиентное (термофоретическое) движение пленочной жидкости по поверхности отдельных граней ледяных кристаллов в условиях насыщенности внутриводного пространства водяными парами может активизировать в снежной толще криохимические реакции между субохлажденной пленочной влагой и аккумулярованным аэрозольным веществом. О геохимических последствиях данных реакций, несмотря на накопленные к настоящему времени результаты исследований снежного покрова, известно мало.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Считается [Котляков, 1968], что активность сублимационного метаморфизма проявляется в структурных преобразованиях снежных слоев (изменение зернистости снега, формирование в снежной толще зон уплотнения/разрыхления). Следовательно, послонные диагенетические преобразования снежных слоев могут отражаться и на вертикальной изменчивости геохимических и физических параметров (водородный показатель, окислительно-восстановительный потенциал, удельная электропроводность и плотность снега), контролируемых особенностями химического преобразования аэрозольного вещества, аккумулярованного в снежной толще. Однако анализ послонных изменений указанных параметров в геохимических исследованиях снежного покрова применяется редко, возможно, это происходит из-

за того, что использование цилиндрических пробоотборников для опробования слоев снега (см., например, [Кузьмин, 1957; Handbook of Snow..., 1981]) приводит к не вполне корректным результатам, так как круглое сечение при горизонтальном отборе снега не совпадает с геометрией слоев снега, слагающих снежную толщу.

Цель настоящей работы – выявление особенностей послонной изменчивости интегральных физико-химических параметров (водородный показатель, окислительно-восстановительный потенциал, удельная электропроводность, плотность снега) при формировании снежной толщи и оценка информативности полученных результатов для мониторинга аэрозольного загрязнения снежного покрова.

ХАРАКТЕРИСТИКА СНЕГОНАКОПЛЕНИЯ В РАЙОНЕ ИССЛЕДОВАНИЙ

Снеговедческие наблюдения проводили на ключевом участке, в пределах зеленой зоны в 4 км к западу от г. Сыктывкара. Исследуемая территория располагается на водораздельном участке в придолинной части р. Сысола и относится к Мезенско-Вычегодской равнине, поверхность которой имеет волнистый и увалистый рельеф. Коренная растительность представлена среднетаежными зеленомошными ельниками-черничниками, которые на заболоченных междуречьях сменяются ельниками-долгомошниками с участием березы и сосны. На месте коренных лесов при вырубке развиваются вторичные смешанные мелколиственные леса с включениями распаханых участков: последние нередко заняты луговой растительностью.

Особенности снегонакопления. Зимой 2009/10 г. формирование снежного покрова шло неравномерно. Первый снег выпал в конце октября, и к началу ноябрьской оттепели (первая декада) его высота на ключевом участке составила 18–23 см. К концу оттепели мощность снежного покрова уменьшилась до 4–6 см, а на его поверхности образовалась ледяная корка (до 3–5 мм), которая сохранилась в снежной толще до конца зимы. В последнюю пятидневку декабря и первую половину января отмечались сильные снегопады, прирост снега составлял 10–20 см за декаду. С 13 января до 24 февраля установился антициклонный режим погоды с редкими снегопадами и низкими температурами воздуха. В бесснежный период с 13 по 25 января на поверхности снега сформировалась радиационная корка из прозрачного льда толщиной 2–3 мм, которая сохранилась в снежной толще до начала снеготаяния. Средний недельный прирост высоты снежного покрова на ключевом участке в этот малоснежный период достигал 3–5 см. Режим снегонакопления изменился к концу зимы, что было

вызвано сильными снегопадами в конце февраля и начале марта. В этот период прирост снежной толщи составил 10–12 см. Однако наибольшее увеличение высоты снежного покрова фиксировалось с 9 по 27 марта. К концу данного периода мощность снежной толщи увеличилась до 81 см, но с 27 марта установилась теплая погода и началось интенсивное таяние снега. Уже к 5 апреля мощность снежного покрова уменьшилась до 42 см. Полностью на ключевой площадке снег сошел 22 апреля.

МЕТОДИКА РАБОТЫ С МОДИФИЦИРОВАННЫМ ПОСЛОЙНЫМ СНЕГООТБОРНИКОМ

Послойный снегоотборник с прямоугольным сечением расширяет спектр аппаратуры, применяемой для исследования снежного покрова. Идея послойного проботборника и приемы работы с ним были опубликованы автором ранее [Тентюков, 2014], а конструкция проботборника защищена патентом [Снегоотборник..., 2011]. Ниже

приводятся результаты апробации модифицированного устройства “Снегоотборник Тентюкова”.

Суть модификации заключается в наличии дополнительного узла, включающего раму с роликовыми направляющими и нож-лоток. Усовершенствованная конструкция послойного снегоотборника защищена патентом [Послойный снегоотборник, 2013]. Новый снегоотборник позволяет получать пробы снега равного объема, когда снежная толща имеет сложную стратиграфию, состоящую из горизонтов с прослоями, различающимися по плотности и количеству оледенелых включений, не выдержанных по простиранию. Рама с роликовыми направляющими, устанавливаемая внутри корпуса 1, имеет по две пары продольных 2 и поперечных 3 ребра жесткости (рис. 1, а). При этом продольные ребра жесткости выполнены в виде роликовых направляющих, а поперечные – в виде металлических пластин. Для фиксации рамы на нужной глубине внутренняя пластина-поперечина 3 по краям имеет неподвижные фиксаторы-выступы 4, а наружная – подвижные 5.



Рис. 1. Устройство для послойного отбора снега (а) и фоторяд, демонстрирующий его применение (б–ж).

1 – корпус снегоотборника; 2 – продольные ребра жесткости; 3 – поперечные ребра жесткости; 4 – неподвижные фиксаторы-выступы; 5 – подвижные шток-фиксаторы; 6 – цилиндры-направляющие для подвижных шток-фиксаторов; 7 – передняя пластина-поперечина с подвижными шток-фиксаторами; 8 – пружинный механизм, обеспечивающий возвратно-поступательный ход подвижных шток-фиксаторов; 9 – установочные отверстия для рамы с роликовыми направляющими; 10 – нож-лоток для отбора послойных проб снега; 11 – роликовые направляющие для перемещения нож-лотка.

Подвижность обеспечивается возвратно-поступательным движением штоков-фиксаторов 5 в цилиндрах-направляющих 6, неподвижно закрепленных на концах передней пластины-поперечины 7 (см. рис. 1, а). Ограничение возвратно-поступательного хода и выступа штоков-фиксаторов регулируется пружинным механизмом 8, расположенным на передней пластине-поперечине. Для установки рамы на нужной глубине в трех прямоугольных пластинах сделаны установочные отверстия 9 с фиксированным шагом. Для получения снежных пластин равного объема устройство снабжено нож-лотком 10, выполненным в виде прямоугольного ящика без задней стенки и с заостренным наружным краем основания. На боковых стенках нож-лотка закреплены роликовые направляющие 11, взаимодействующие с роликовыми направляющими рамы (см. рис. 1, а). Высота стенок нож-лотка больше фиксированного шага опробования. Погрешность параллельных послойных измерений плотности при толщине снега до 50 см составляет 6–8 %.

Порядок снегоотбора показан на рис. 1, б–е. Призма снегоотборника (см. рис. 1, б) заглубляется вертикально при постоянном усилии, направленном вниз (см. рис. 1, в). После заглубления призмы перед ее лицевой стенкой отрывают снежный шурф (см. рис. 1, г). Затем снимают переднюю стенку призмы и внутри нее закрепляют раму в установочных отверстиях над поверхностью снега (см. рис. 1, д). При этом расстояние до рамы должно быть меньше, чем высота стенок нож-лотка. Далее в роликовые направляющие рамы вставляют нож-лоток (см. рис. 1, е), который поступательным движением вдвигается в снежный керн. Снежный брикет (размером 2 × 27 × 36 см) из нож-лотка помещают в полиэтиленовый пакет для последующего взвешивания и расчета плотности снежного слоя. Затем с помощью пружинного механизма освобождают передние фиксаторы, раму выдвигают из установочных отверстий задней пластины, перемещают ниже на один фиксированный интервал и закрепляют в установочных отверстиях, после чего операцию по отбору нового снежного брикета повторяют.

Для работы в глубоком и рыхлом снегу устройство снабжено тремя составными стойками диаметром 0,8 мм, каждая длиной 1,5 м (см. рис. 1, ж). Стойки вставляются в специальные проушины, закрепленные на стенках призмы снегоотборника. Поскольку стеклотекстолит имеет низкий теплообмен, снег к стенкам пробоотборника не примерзает и устройство может свободно перемещаться в снежной толще по направляющим стой-

кам. Фиксирование призмы в снежной толще на нужной глубине осуществляется с помощью стопорных винтов. Для свободного заглубления призмы снегоотборника в снежную толщу, в которой имеются прослойки из ледяных корок и/или снежных досок, устройство снабжено металлической линейкой (1 м), один конец которой заточен, что позволяет протыкать снежные доски и ледяные корки по периметру призмы без смятия снежных слоев.

Подготовка проб к анализу в день отбора заключалась в их взвешивании на электронных весах с точностью до 0,1 г и расчете плотности снега (ρ). После снег растапливали при комнатной температуре. В снеговой воде значения водородного показателя определяли потенциометрическим методом со стеклянным и проточным хлорсеребряным электродами на приборе НН 8519N, а удельную электропроводность (ЕС) – кондуктометрическим методом*. Отклонение расчетных значений от измеренных в среднем составило: для электропроводности – 12 %, рН – 17. При замерах окислительно-восстановительного (ОВ) потенциала (Еh) использовали платинированный стеклянный электрод НН 3220, который перед началом работы проверяли измерением ОВ-потенциала $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ (феррицианид–ферроцианид) равных концентраций по $3 \cdot 10^{-3}$ М в 0,1 М растворе хлористого калия. Для данной системы Еh = 430 мВ при 25 °С. Проверку платинированного электрода проводили на пробном образце снеговой воды (из одной пробы взяты 10 аликвот, которые составили контрольную выборку). Испытание показало, что равновесное состояние между талой водой и электродом устанавливалось через 4–5 мин; показания Еh были стабильными при среднеквадратичном отклонении $\sigma \pm 8,4$ мВ, а пределы колебаний в контрольной выборке составили 350–370 мВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности строения снежной толщи. К началу наблюдений (25.01.2010 г.) мощность снежного покрова на снегомерном пункте составила 54 см. В снежной толще выделяются три горизонта из мелко-, средне- и крупнозернистого снега. Верхний слой мощностью до 25 см образован рыхлым матово-белым сыпучим мелкозернистым снегом, который в нижней части с постепенным переходом увеличивается, образуя слой (10–15 см) непрозрачных зерен средней размерности. С глубины 35 до 54 см относительные размеры ледяных кристаллов снега возрастают еще больше, – формируется слой глубинной изморози. В нем вы-

* Определение интегральных физико-химических параметров снеговой воды выполнено в экоаналитической лаборатории Института биологии Коми НЦ УрО РАН (ведущий инженер-химик В.В. Ситникова и ст. лаборант Н.А. Трофимова, которым автор выражает свою благодарность).

деляются два текстурно различающихся слоя. Верхний представлен рыхлым слоем глубинной изморози из крупнозернистого снега (размеры кристаллов 3–5 мм) с хорошо различной штриховкой Фореля на гранях, а нижний образован агрегатами (6–10 мм) из крупнозернистого фирнизованного снега. Между ними залегает ледяной прослой в виде корки, образовавшейся во время ноябрьской оттепели. Такая трехслойная структура снежной толщи устойчиво сохранялась в течение всего периода наблюдений и стала быстро разрушаться с началом таяния снега (27 марта). В целом за период наблюдений (25.01–05.04.2010 г.) описаны 11 снежных разрезов, в каждом из которых послойно (с интервалом 2 см) отбирали пробы снега (схема пробоотбора в каждом разрезе приведена на рис. 2).

Наблюдение за послойной изменчивостью плотности снежной толщи показало наличие тренда роста плотности снега с глубиной (см. рис. 2, А), который сохранялся до начала снеготаяния. К концу периода снегонакопления между-слойные изменения плотности снежной толщи стали заметнее. Так, если в феврале колебания плотности в средней части снежной толщи укладывались в интервал 0.20–0.25 г/см³ (разрезы 08.02–24.02), то в марте размах колебаний стал больше – 0.20–0.35 г/см³ (разрезы 01.03–27.03). В последнюю декаду марта проникновение относительно теплого и влажного воздуха сопровождалось усилением ветра. Это вызвало уплотнение снега и с поверхности – от 0.09 до 0.22 г/см³ (разрезы 09.03–22.03). Однако уже через неделю плотность снежных слоев изменилась. В разрезе 27.03 под верхним уплотненным слоем (0.20 г/см³) из мелкозернистого снега образовался слой среднезернистого снега сухой сыпучести мощностью до 10 см и плотностью 0.13–0.15 г/см³. С увеличением высоты снега амплитуда колебаний плотности в нижней части снежной толщи уменьшилась.

В целом следует отметить, что в период нарастания снежного покрова плотность свежеснежного снега в разрезах составила 0.07–0.11 г/см³, а снега глубоких слоев – 0.29–0.40 г/см³. Вместе с тем данные по средней плотности снега между разрезами менялись мало – от 0.22 до 0.24 г/см³, что отвечает многолетним средним значениям. Иными словами, в снежном разрезе вертикальные (межслойные) изменения плотности снега более контрастны и динамичны, чем средние показатели плотности между разрезами.

Электропроводность (ЕС) измеряется кондуктометрическим методом. Кондуктометрия относится к электрохимическим методам анализа,

она основана на измерении электропроводности разбавленных растворов*, которая пропорциональна концентрации вещества-электролита в растворе [Гриликес, Филановский, 1980]. Наблюдения за динамикой электропроводности снега в период

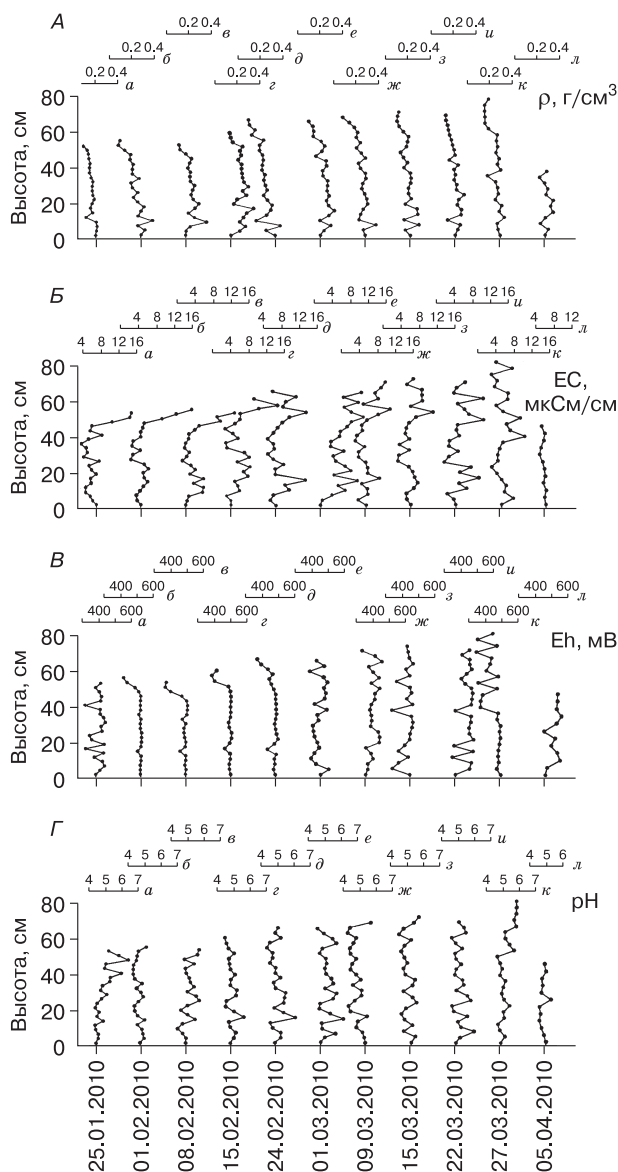


Рис. 2. Послойная изменчивость интегральных параметров снежной толщи:

А – плотность снега (ρ); Б – электропроводность (ЕС); В – окислительно-восстановительный потенциал (Eh); Г – водородный показатель (pH). Буквенная индексация разреза и время отбора проб: а – 25.01.2010; б – 01.02.2010; в – 08.02.2010; г – 15.02.2010; д – 24.02.2010; е – 01.03.2010; ж – 09.03.2010; з – 15.03.2010; и – 22.03.2010; к – 27.03.2010; л – 05.04.2010.

* Известно, что молярная электрическая проводимость раствора (μ) равна электрической проводимости объема раствора, содержащего 1 моль вещества и заключенного между электродами, находящимися на расстоянии 1 см друг от друга. Единица измерения – сименс (См, международное обозначение – S), величина, обратная ому.

между снегопадами показали, что с 25.01 по 01.02 его величина в самом верхнем слое постепенно увеличивалась – от 12.0 до 16.2 мкСм/см (см. рис. 2, Б). При этом электропроводность в пробе свежеснеговывающего снега всегда оказывалась ниже, чем в лежалом снеге, взятом с поверхности в период между снегопадами, примерно в 1.5–4 раза (от 4.1–12.0 до 16.2–18.1 мкСм/см). Предполагается, что это обусловлено осаждением сульфатов в составе ледяных кристаллов инея [Тентюков, 2007, 2011].

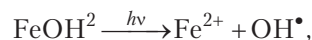
Механизм окисления диоксида серы с образованием железосодержащих сульфатов в условиях низких температур в атмосфере хорошо освещен в научной литературе [Гершензон и др., 1990; Гершензон, Пурмаль, 1990; Ермаков и др., 2003]. Известно, что в атмосфере образуются сульфатные комплексы железа, которые, оседая на поверхность, гидролизуются. 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. Все они образуются исключительно как сезонные и техногенные минералы при вымораживании из растворов [Мирошников, Щеглова, 1959; Амичба, 1983]. В результате в верхнем снежном слое повышается содержание растворимых соединений. Их электролитическая диссоциация приводит к росту концентрации ионов и увеличению электропроводности снега в этой части снежного профиля.

Окислительно-восстановительный потенциал. Особенности временной и послонной изменчивости распределения окислительно-восстановительного потенциала E_h в снежном покрове показаны на рис. 2, В. Средние значения параметра в период нарастания снежного покрова изменялись от 404 до 512 мВ, а во время его схода – от 347 до 399 мВ. При этом коэффициент вариации для первого и второго периодов составил 64 и 28 % соответственно. Как правило, слой свежеснеговывающего снега характеризовался более низкой величиной E_h (331–380 мВ), чем в нижележащих – 400–460 мВ. Следует заметить, что в первую фазу наблюдений (25.01–24.02) окислительно-восстановительные процессы в верхнем слое снега (до 10–12 см) протекали интенсивнее. Так, средние значения E_h по пяти шурфам (с 25.01 по 24.02) M равны (420.0 ± 61.5) мВ при крайних значениях 370–521 мВ, а в нижележащей толще – $M = (513.0 \pm 18.4)$ мВ при диапазоне колебаний от 502 до 527 мВ (без учета флуктуаций E_h в разрезе 25.01). Во вторую фазу наблюдений (с 01.03 по 22.03), которая характеризовалась возросшей циклонической активностью, частыми снегопадами и заточками относительно теплых масс воздуха, контрастность ОВ-процессов увеличилась по все-

му снежному профилю, средние значения E_h по четырем шурфам (с 01.03 по 22.03) оказались ниже: $M = (410.5 \pm 58.4)$ мВ при диапазоне колебаний от 331 до 480 мВ. Третья фаза наблюдений совпала с началом интенсивного снеготаяния (с 27.03 по 05.04). В данный интервал времени средние значения E_h составили (391.7 ± 46.4) мВ при колебаниях параметра от 338 до 479 мВ.

Анализ распределения значений E_h в разрезах 25.01 и 01.02 выявил общий ход кривых распределения ОВ-потенциала (см. рис. 2, В). Предполагается, что такой ход кривых в верхней части снежного профиля связан с фотоэлектрокаталитическим окислением аэрозольного вещества, аккумулярованного в снежном покрове. Этому во многом способствует “ультрафиолетовая (УФ) прозрачность” снежного покрова. Известно, что солнечный свет может проникать в снежную толщу до 60 см [Кузьмин, 1957]. Вместе с тем активные участки на поверхности аэрозольных частиц могут влиять на капиллярную конденсацию и появление нанопленок жидкости с электролитическими и фотосенсибилизирующими свойствами. Последнее способствует уменьшению ширины запрещенной зоны УФ-излучения, что делает возможным протекание реакций фотоэлектрокаталитического окисления аэрозольного вещества при облучении дневным светом и относительно низких температурах [Cort, Scot, 2001]. При пояснении особенностей протекания реакций фотоэлектрокаталитического окисления аэрозольного вещества при облучении дневным светом часто применяют схему, где две субмикронные аэрозольные частицы, удерживаемые на поверхности более крупной за счет адгезии, осуществляемой действием капиллярных сил конденсирующейся жидкости, образуют электрохимическую ячейку, в которой одна частица выполняет функции катода, а другая – анода. Электроды замыкаются во внешней цепи, и фотоэлектролиз протекает за счет генерирования фототока при облучении капиллярной жидкости, способной к фотосенсибилизации. Предполагается, что ее освещением инициирует образование первичных короткоживущих радикалов, которые затем вступают в необратимые реакции взаимодействия, заканчивающиеся образованием стабильных продуктов фотореакции.

Известна следующая схема фотолиза неорганических ионов с образованием короткоживущих радикалов (OH^\bullet) [Уоллинг, 1960]:



где ν – частота колебания света; h – постоянная Планка.

При облучении раствора ион металла движется к катиону и восстанавливается, что приводит к изменению ОВ-потенциала в верхних слоях. Ниже по снежному профилю активность протека-

ния ОВ-процессов с участием короткоживущих радикалов контролируется межслоевыми различиями ОВ-потенциала, которые играют важную роль в перераспределении продуктов химического преобразования аэрозольного вещества. Поскольку данное перераспределение происходит за счет электродвижущей силы реакций окисления–восстановления в широком диапазоне рН, скорость межслоевой диффузии вещества будет тем выше, чем больше разность потенциалов между отдельными снежными слоями или горизонтами. Именно такие межслоевые различия E_h в снежной толще создают предпосылки для активизации радикальной миграции элементов с переменной валентностью (Cr^{2+} , V^{2+} , Mo^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+}). А так как во всех исследованных снежных разрезах разность потенциалов между отдельными слоями достигает до сотни милливольт и выше, очевидно, что в снежной толще существует окислительно-восстановительная зональность.

Водородный показатель. Анализ динамики водородного показателя рН в снеговой воде показал, что в начале наблюдения он варьировал в диапазоне от 4.3 до 6.5 (см. рис. 2, Г). В дальнейшем распределение рН фиксировалось в интервале 4.6–5.5 и оставалось таковым до начала схода снежного покрова (27 марта). В период с 27.03 по 05.04 колебания водородного показателя несколько уменьшились. Его средние значения по шурфам рН менялись от 5.3 до 5.5, тогда как послойная изменчивость единичных значений кислотности в снежной толще оказалась контрастнее: разница между минимальными и максимальными значениями рН составляет 1.1–1.6. Следует заметить, что наблюдаемая динамика изменений водородного показателя отражает интегральную характеристику всей совокупности кислотно-основных взаимодействий в снежном покрове. Поэтому в условиях высокого пылевого загрязнения снежного покрова анализ динамики вертикального распределения рН малоинформативен [*Кондратенко и др., 1995*].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнена апробация модифицированного послойного снегоотборника, позволяющего получать пробы снега равного объема, когда снежная толща имеет сложную стратиграфию и включает горизонты с прослоями, различающимися по плотности и количеству оледенелых включений, не выдержанных по простиранию. Полученные результаты позволяют считать, что новый прибор дополнит спектр аппаратуры, применяемой для изучения снежного покрова.

В ходе испытаний модифицированного послойного пробоотборника определена послойная изменчивость интегральных геохимических параметров (водородного показателя, окислительно-восстановительного потенциала, электропровод-

ности) в снежном покрове. Выявлено, что показатель электропроводности в пробе свежеснежного снега всегда оказывался в 1.5–4 раза ниже, чем в лежалом снеге, взятом с поверхности в период между снегопадами. Показано, что межслоевая изменчивость распределения окислительно-восстановительного потенциала в снежной толще выше в период нарастания снежного покрова, чем во время его схода (от 404 до 512 мВ и от 347 до 399 мВ соответственно). Обоснованно предполагается, что межслоевые различия ОВ-потенциала играют важную роль в перераспределении продуктов химического преобразования аэрозольного вещества, аккумулированного в снежной толще. При этом скорость межслоевой диффузии вещества будет тем выше, чем больше разность потенциалов между отдельными снежными слоями. Установлено, что средние значения водородного показателя между шурфами менялись мало (от 5.3 до 5.5), тогда как послойная изменчивость единичных значений кислотности в снежной толще оказалась контрастнее: разница между минимальными и максимальными значениями рН составляет 1.1–1.6.

На основе полученных результатов заключается, что в снежной толще происходят активные физико-химические преобразования аэрозольного вещества. Данное обстоятельство следует учитывать при интерпретации результатов геохимического мониторинга аэротехногенного загрязнения снежного покрова.

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.
- Amichba, T.M., 1983. Changes in the mineral composition of tin ores in the permafrost zone (mineral deposits of Northeastern Yakutia), in: The Structure, Mineralogy, and Zonality of Tin Ore Deposits of the Northeast of the USSR in Relation to Local Forecasting Issues. VIMS, Moscow, 105–118. (in Russian)
- Белоерцева И.А.** Техногенное воздействие на снежный покров Верхнего Приангарья // География и природ. ресурсы, 1999, № 2, с. 46–51.
- Beloertseva, I.A., 1999. The anthropogenic impact on the snow cover of Upper Priangarya. Geografia i Prirodnye Resursy, No. 2, 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.
- Breslav, E.I., Chernogaeva, G.M., Vasilenko, V.N., et al., 1985. The role of the snow cover in contamination of ground waters with sulfates. Meteorologia i Hidrologia, No. 5, 108–111.
- 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.
- Vasilenko, V.N., Nazarov, I.M., Fridman, S.D., 1985. A study of distant transport of sulfates in Soviet Arctic by snow cover contamination. Meteorologia i Hidrologia, No. 4, 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.
Vashkov, V.I., Postnikov, P.A., Simonov, V.I., 1936. Determining contamination of a location with industrial waste by snow cover studies. *Gigiena i Sanitariya*, No. 9, 18–27.
- Вейнберг Б.П.** Лед, свойства, возникновение и исчезновение льда. М.; Л., Изд-во АН СССР, 1940, с. 32–41.
Veinberg, B.P., 1940. *Ice, its Properties, Appearance and Disappearance of Ice*. Publishing House of the Academy of Sciences of USSR, Moscow-Leningrad, pp. 32–41. (in Russian)
- Влодавец В.И.** Заметки о навянном минеральном осадке на льдах // Тр. Аркт. ин-та. Л., 1936, т. 33, с. 24–32.
Vlodavets, V.I., 1936. Notes on transported mineral deposit on ice. *Works of the Arctic Institute*, Leningrad, vol. 33, pp. 24–32. (in Russian)
- Воейков А.И.** Влияние снеговой поверхности на климат // Избр. сочинения. Л.; М., Изд-во АН СССР, 1949, т. 2, 531 с.
Voeikov, A.I., 1949. The Impact of the Snow Cover on the Climate, in: *Collected Works*, Publishing House of the Academy of Sciences of USSR, Moscow; Leningrad, vol. 2, 531 pp. (in Russian)
- Ганзей Л.А., Разжигаева Н.Г.** Состав материала пыльных бурь на юге Дальнего Востока // Литология и полез. ископаемые, 2006, № 3, с. 242–249.
Ganzev, L.A., Raszhigaeva, N.G., 2006. The composition of the material of dust storms in the south of the Russian Far east. *Litologia i Poleznye Iskopaemye*, No. 3, 242–249.
- Гершензон Ю.М., Звенигородский С.Г., Розенштейн В.Б.** Химия радикалов OH и HO₂ в земной атмосфере // Успехи химии, 1990, т. 59, вып. 10, с. 1601–1626.
Gershenzon, Y.M., Zvenigorodsky, S.G., Rozenshtein, V.B., 1990. The chemistry of OH and HO₂ radicals in the Earth's atmosphere. *Uspekhi Khimii* 59, issue 10, 1601–1626.
- Гершензон Ю.М., Пурмаль А.П.** Гетерогенные процессы в земной атмосфере и их экологические последствия // Успехи химии, 1990, т. 59, вып. 11, с. 1729–1756.
Gershenzon, Y.M., Purmal, A.P., 1990. Heterogeneous processes in the atmosphere and their environmental effects. *Uspekhi Khimii* 59, issue 11, 1729–1756.
- 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.
Glazovsky, N.F., Zlobina, A.I., Uchvatov, V.P., 1983. The chemical composition of snow cover in certain regions of the Upper Oka River basin, in: *Regional Environmental Monitoring (the Example of Upper Oka Basin)*. Nauka, Moscow, pp. 67–86. (in Russian)
- Гриликес М.С.** Контактная кондуктометрия: Теория и практика метода / М.С. Гриликес, Б.К. Филановский. Л., Химия, 1980, 175 с.
Grilikhes, M.S., Filanovsky, B.K., 1980. *Contact Conductometry: the Theory and Practice of the Method*. Khimia, Leningrad, 175 pp. (in Russian)
- 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.
Elpatyevsky, P.V., 1976. The chemical composition of the snow waters and its change due to anthropogenic factors, in: *Geochemistry of Hypergenesis Zone and the Technological Activities of Man*. Dalnauka, Vladivostok, pp. 45–63. (in Russian)
- Ермаков А.Н., Ларин И.К., Угаров А.А., Пурмаль А.П.** О катализе железа и окисления SO₂ в атмосфере // Кинетика и катализ, 2003, т. 44, № 4, с. 524–537.
Ermakov, A.N., Larin, I.K., Ugarov, A.A., Purmal, A.P., 2003. On catalysis of iron and on oxidation of SO₂ in the atmosphere. *Kinetika i Kataliz* 44 (4), 524–537.
- Квиливидзе В.И., Киселев В.Ф., Ушакова Л.А.** О существовании квазижидкой пленки на поверхности льда // Докл. АН СССР, 1970, т. 191, № 5, с. 1125–1127.
Kvilividze, V.I., Kiselev, V.F., Ushakova, L.A., 1970. On existence of quasi-liquid film on the ice surface. *Dokl. AN SSSR* 191 (5), 1125–1127.
- Колотов Б.А., Киселева Е.А., Рубейкин В.З.** К вопросу о вторичном рассеянии рудных месторождений // Геохимия, 1965, № 7, с. 878–880.
Kolotov, B.A., Kiseleva, E.A., Rubeykin, V.Z., 1965. On the issue of secondary sedimentation of ore deposits. *Geokhimiya*, No. 7, 878–880.
- Кондратенко Б.М., Лукша В.Г., Тентюков М.П. и др.** Химический мониторинг урбанизированных территорий // Сер. препринтов сообщений “Научные доклады”. Сыктывкар, Коми НЦ УрО РАН, 1995, вып. 344, 36 с.
Kondratenok, B.M., Luksha, V.G., Tentykov, M.P., et al., 1995. The chemical monitoring of urbanized territories. *Preprints of scientific reports, RAS, Ural Branch, Komi scientific center, Syktyvkar*, iss. 344, 36 pp. (in Russian)
- Котляков В.М.** Снежный покров Земли и ледники. Л., Гидрометеоздат, 1968, 479 с.
Kotlyakov, V.M., 1968. *The Snow Cover of the Earth and Glaciers*. Gidrometeoizdat, Leningrad, 479 pp. (in Russian)
- Котляков В.М.** В мире снега и льда. М., Наука, 2002, 384 с.
Kotlyakov, V.M., 2002. *In the World of Snow and Ice*. Nauka, Moscow, 384 pp. (in Russian)
- Кузьмин П.П.** Физические свойства снежного покрова. Л., Гидрометеоздат, 1957, 179 с.
Kuzmin, P.P., 1957. *The Physical Properties of Snow Cover*. Gidrometeoizdat, Leningrad, 179 pp. (in Russian)
- Локощенко М.А.** Снежный покров и его современные изменения в Москве // Метеорология и гидрология, 2005, № 6, с. 71–82.
Lokoshchenko, M.A., 2005. Snow cover and its current changes in Moscow. *Meteorologia i Hidrologia*, No. 6, 71–82.
- Мирошников Л.Д., Щеглова О.С.** О концентрации водорастворимых сульфатов на полуострове Челюскина // Записки ВМО. М.; Л., Изд-во АН СССР, 1959, ч. 88, вып. 6, с. 686–692.
Miroshnikov, L.D., Shcheglova, O.S., 1959. On concentration of water-soluble sulfates on Cheluskin Peninsula. *Zapiski VMO*. Publishing House of AS USSR, Moscow; Leningrad, pt 88, iss. 6, 686–692.
- Павлов В.Е., Морозов С.В., Рапуга В.Ф. и др.** Исследование аэрозольных выпадений полиароматических углеводородов в сфере влияния г. Барнаула // Химия в интересах устойчивого развития, 2011, № 3, с. 287–294.
Pavlov, V.E., Morozov, S.V., Raputa, V.F., et al., 2011. A study of aerosol sediments of polyaromatic hydrocarbons in the impact zone of Barnaul. *Khimia v Interesakh Ustoychivogo Razvitiya*, No. 3, 287–294.
- Послойный снегоотборник:** Пат. 2477461 Рос. Федерация: МПК G 01 N 1/04 / Тентюков М.П., заявитель и патентообладатель Ин-т биологии Коми НЦ УрО РАН. № 201123918/05; заявл. 10.06.2011; опубл. 10.03.2013, Бюл. № 7.
Tentykov, M.P., 2013. Patent # 2477461 Russian Federation, МПК G 01 N 1/04. Device for Layer-by-layer Snow Sampling.

- Claimant and patent holder Biology Institute, Komi Scientific Center, Ural Branch of RAS # 201123918/05; claim as of 10.06.2011; published 10.03.2013, bulletin # 7.
- Скрипальщикова Л.Н., Харук В.И., Яхимович А.П. и др.** Зонирование техногенных воздействий по ореолам загрязнения снегового покрова // Сиб. экол. журн., 2002, № 1, с. 95–100.
Skripalshchikova, L.N., Kharuk, V.I., Yakhimovich, A.P., et al., 2002. Zoning of technogenous influences across contamination aureoles of the snow cover. *Sibirsky Ekologich. Zhurnal*, No. 1, 95–100.
- Снегоотборник** Тентюкова: Пат. 2411487 Рос. Федерация: МПК G 01 N 1/04 / Тентюков М.П., заявитель и патенто-обладатель Ин-т биологии Коми НЦ УрО РАН. № 2009131266/05; заявл. 17.08.2009; опубл. 10.02.2011, Бюл. № 4.
Tentyukov, M.P., 2011. Patent # 2411487 Russian Federation, МПК G 01 N 1/04. Tentyukov's Snow Sampler. Claimant and patent holder Biology Institute, Komi Scientific Center, Ural Branch of RAS # 2009131266/05; claim as of 17.08.2009; published 10.02.2011, bulletin # 4.
- Тентюков М.П.** Особенности формирования загрязнения снежного покрова: морозное конденсирование техногенных эмиссий (на примере районов нефтедобычи в Большеземельской тундре) // Криосфера Земли, 2007, т. XI, № 4, с. 31–41.
Tentyukov, M.P., 2007. Features of the snow cover pollution formation: frosty condensation of mancaused emission (by the example of petroleum production regions in Bol'shezemel'skaya tundra). *Earth's Cryosphere XI* (4), 31–41.
- Тентюков М.П.** Морозное конденсирование диоксида серы и загрязнение поверхности снега // Метеорология и гидрология, 2011, № 12, с. 29–35.
Tentyukov, M.P., 2011. Frost condensation of sulfur dioxide and snow surface pollution. *Meteorologia i Hidrologia*, No. 12, 29–35.
- Тентюков М.П.** Послойный снегоотборник с прямоугольным сечением // Лед и снег, 2014, № 1 (125), с. 81–84.
Tentyukov, M.P., 2014. Device with rectangular section for layer-by-layer snow sampling. *Led i Sneg* 1 (125), 81–84.
- Уоллинг Ч.** Свободные радикалы в растворе / Под ред. Г.А. Разуваева. М., Иностр. лит-ра, 1960, 531 с.
Wolling, C., 1960. *Free Radicals in Solution*. Razuvayev, G.A. (Ed.). Inostr. lit-ra, Moscow, 531 pp. (in Russian)
- Шевченко В.П., Воробьев С.Н., Кирпотин С.Н. и др.** Исследование нерастворимых частиц в снежном покрове Западной Сибири на профиле от Томска до эстуария Оби // Оптика атмосферы и океана, 2015, т. 28, № 6, с. 499–504.
Shevchenko, V.P., Vorobyev, S.N., Kirpotin, S.N., et al., 2015. A study of non-soluble particles in the snow cover of Western Siberia on the profile from Tomsk to the Ob estuary. *Optika Atmosfery i Okeana* 28 (6), 499–504.
- Экогеохимия** городских ландшафтов / Под ред. Н.С. Касимова. М., Изд-во Моск. ун-та, 1995, 336 с.
Kasimov, N.S. (Ed.), 1995. *Ecogeochemistry of Townscapes*. Moscow University Press, Moscow, 336 pp. (in Russian)
- AMAP Assessment 2009:** Human Health in the Arctic. Oslo, Norway, 2009, 254 p.
- Cort, A., Scot, T.M.** Atmospheric nanoparticles // *Rev. Mineral. and Geochem.*, 2001, vol. 44, No. 1, p. 293–349, DOI: 10.2138/rmg.2001.44.08.
- Handbook of Snow:** Principles, Processes, Management and Use / Ed. by D.M. Gray, D.H. Male. Canada, Toronto, Pergamon Press, 1981, 776 p.
- Mejers, T., Wania, F.** Organic contaminant amplification during snowmelt // *Water Res.*, 2008, vol. 42, No. 8–9, p. 1847–1865.
- Rempillo, O., Seguin, A.M., Norman, A-L., et al.** Dimethyl sulfide air-sea fluxes and biogenic sulfur as a source of new aerosols in the Arctic fall // *J. Geophys. Res.*, 2011, vol. 116, D00S04, DOI: 10.1029/2011JD016336.
- Walker, T.R., Crittenden, P.D., Young, S.D.** Regional variation in the chemical composition of winter snow pack and terricolous lichens in relation to sources of acid emissions in the Usa river basin, northeast European Russia // *Environ. Pollution*, 2003, vol. 125, p. 401–412.
- Welch, H.E., Muir, D.C.G., Billeck, B.N., et al.** Brown snow: A long-range transport event in the Canadian Arctic // *Environ. Sci. and Technol.*, 1991, vol. 25, p. 280–286.
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W.** Petroleum biomarker sources in suspended particulate matter and sediments from the Fraser River Basin and Strait of Georgia, Canada // *Organic Geochem.*, 2003, vol. 34, p. 1525–1541.

Поступила в редакцию
6 апреля 2016 г.