

УДК 550.47:556.54

УГЛЕВОДОРОДЫ В СНЕЖНО-ЛЕДЯНОМ ПОКРОВЕ РАЗЛИЧНЫХ РАЙОНОВ БЕЛОГО МОРЯ

© 2014 г. И. А. Немировская

Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва

e-mail: nemir@ocean.ru

Поступило в редакцию 14.02.2013 г.

Приводятся данные по содержанию углеводородов (УВ) в сопоставлении с содержанием органического углерода, липидов и взвеси в снежно-ледяном покрове прибрежных районов Двинского и Кандалакшского заливов Белого моря (2008–2012 гг.). Аккумуляция УВ в снежно-ледяном покрове зависит от степени загрязненности атмосферы, условий образования льда и интенсивности биогеохимических процессов на границе лед–вода. Поэтому в акватории Архангельска наиболее высокие концентрации установлены в снеге и в верхней части льда. Особенности формирования снежно-ледяного покрова в губе Ругозерской Кандалакшского залива приводят к тому, что концентрирование УВ происходит в разных слоях льда. Снижение содержания УВ в снежно-ледяном покрове Белого моря по сравнению с более ранними исследованиями, обусловлено спадом промышленного производства в последние годы.

DOI: 10.7868/S0030157414030095

Интерес к исследованию УВ в значительной степени обусловлен нефтяным загрязнением морских акваторий, так как на их долю приходится до 95% нефти и нефтепродуктов [1, 8]. Современная система экологического мониторинга из-за сложности анализа нефти основана на определении содержания УВ. Поэтому понятие нефтяное загрязнение подменяется понятием углеводородное загрязнение, а роль нерастворимых компонентов нефти, а также полярных веществ в ее составе игнорируется.

Главная особенность высокоширотных акваторий, которая радикально меняет всю картину поведения нефти (как и всех остальных загрязняющих веществ), состоит в том, что поверхность этих морей большую часть года покрыта толщей льдов и снега. Морские льды – это не только важнейший накопитель поступивших из атмосферы растворенных и взвешенных веществ, но и главная транспортная система, которая обеспечивает перенос этих веществ по поверхности моря на сотни и тысячи километров [5]. В высокоширотных морях лед создает два дополнительных фазовых барьера, и его верхняя и нижняя границы существенно влияют на поведение нефти и других токсикантов в морской Арктике. По расчетным оценкам [24], в арктических условиях ледовые поля способны удерживать до 1 миллиона баррелей нефти на одну квадратную милю ледового покрова, а скорость их дрейфа достигает 150 км в месяц в зимнее время. Эта аккумуляция во льдах нефть практически не подвергается трансформа-

ции, и поэтому при таянии и ломке льдин она почти полностью переходит в воду [17].

Изучение последствий нефтяных разливов в Арктике [4, 17, 21–25, 27, 29] показало, что для таких ситуаций характерно: замедление скорости испарения легких фракций; повышение плотности сырой нефти, снижение ее текучести, ограничение подвижности нефти за счет ее адсорбции на поверхности льда и накопления в пористых наслоениях, каналах и пустотах ледового покрова. Потери от испарения нефтяной пленки зависят от ледовой обстановки. Скорость миграции нефтяных УВ вверх по капиллярам и каналам во льду (после выведения из него солей в летнее время) может достигать 8 см/сут [4].

Эксперименты по испарению нефтяных пленок с водной поверхности установили, что в водах, свободных ото льда, потери от испарения для легких нефтей достигали 40%, а при наличии битого льда составляли всего 20–25% [30]. Эти данные подтвердились при изучении разлива из танкера “Эксон Валдез” в море Бофорта, где испарилось лишь 20% от общего количества нефти [1, 29]. Поэтому, в высокоширотной Арктике, и особенно в водах с наличием льда, испарение в целом идет медленнее. Поглощение разлитой “свежей” нефти льдом не превышает 5–10% [22, 25]. Во всех ситуациях нефть не налипала на лед, а находилась либо в воде, либо в ледяной каше. Однако рыхлой нижней поверхностью льда она сорбировалась значительно легче, чем гладкой верхней [21].

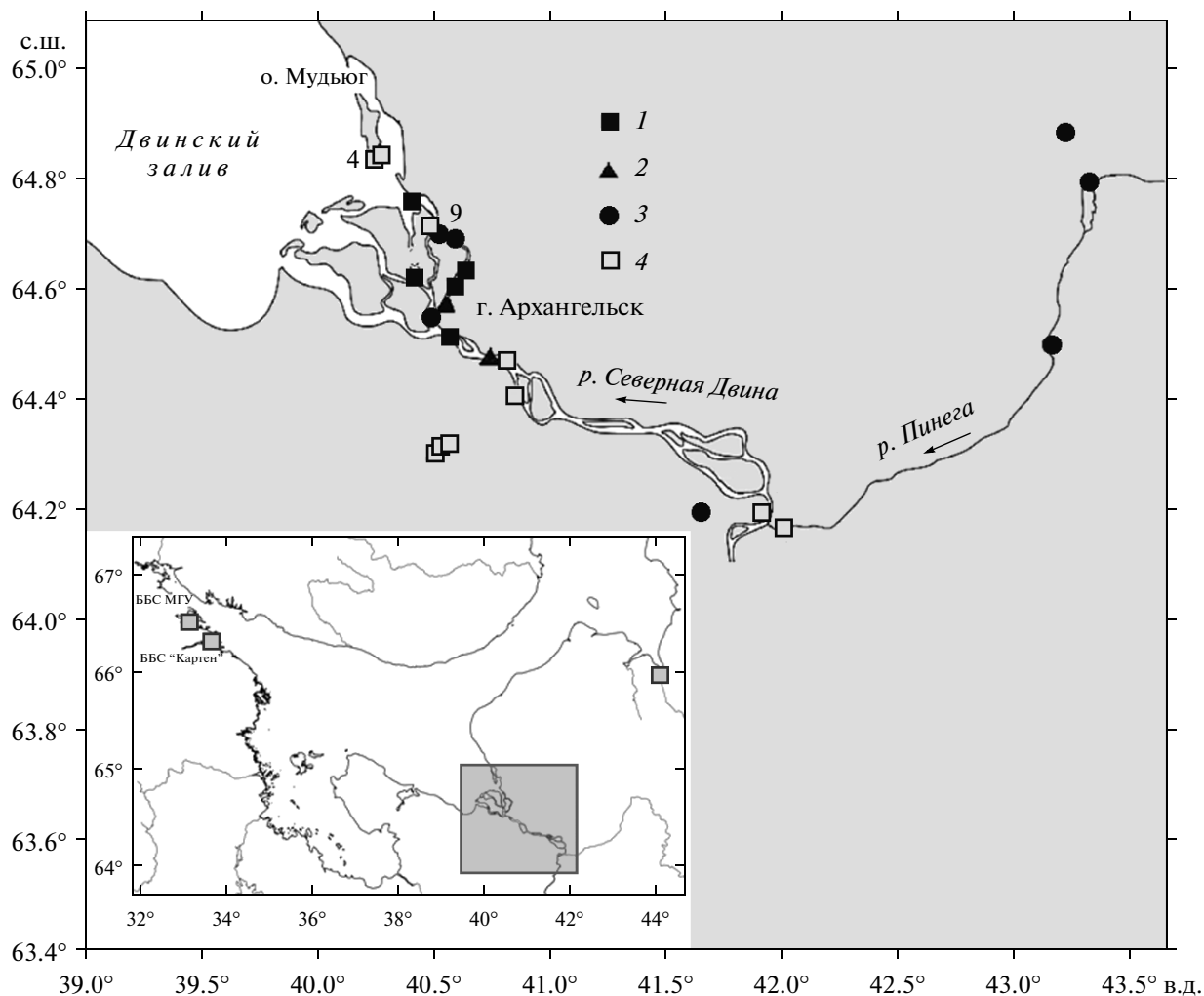


Рис. 1. Расположение станций отбора проб в устье Северной Двины. 1, 2, 3 и 4 – 2005, 2006, 2007 и 2008 гг. соответственно. На врезке районы работ по отбору проб снежно-ледяного покрова в Белом море.

Несмотря на очевидное аккумулятивное УВ снегом и льдом, данных по их распределению в снежно-ледяном покрове мало [8–12, 22, 24, 25, 29]. С целью изучения поведения углеводородов (УВ) при наличии снежно-ледяного покрова было проведено их исследование в различных районах Белого моря, отличающихся по антропогенной нагрузке: устье Северной Двины (в акватории г. Архангельск и в Двинском заливе); губа Ругозерская, находящаяся на периферии Кандалакшского залива (рис. 1).

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

При отборе и анализе проб соблюдали меры по предотвращению загрязнения [12]. Керна льда отбирали с помощью ручного титанового кольцевого бура ($d = 14.5$ см), распиливали на части, учитывая строение льда, и помещали в специальные баки для таяния. Для получения большого

количества воды одновременно растапливали 5–10 кернов. Время плавления кернов – 2–2.5 сут. Для определения органических соединений (ОС) пробы талой снеговой, ледовой и подледной воды фильтровали через прокаленные в течение 6 часов при 450°C стекловолнистые фильтры GF/F (0.7 мкм), а для определения количества и состава взвеси – через предварительно взвешенные ядерные фильтры диаметром 47 мм (0.45 мкм).

Для выделения липидов из воды и взвеси использовали метиленхлорид. Отдельные углеводородные фракции выделяли гексаном методом колонной хроматографии на силикагеле. Концентрацию липидов (до колонной хроматографии на силикагеле) и УВ (после колонной хроматографии на силикагеле) определяли ИК-методом [15] на приборе IRAffinity-1 Shimadzu (Япония). В качестве стандарта использовали смесь (по объему): 37.5% изооктана, 37.5% гексадекана и 25% бензола. Чувствительность метода – 3 мкг/мл экстракта.

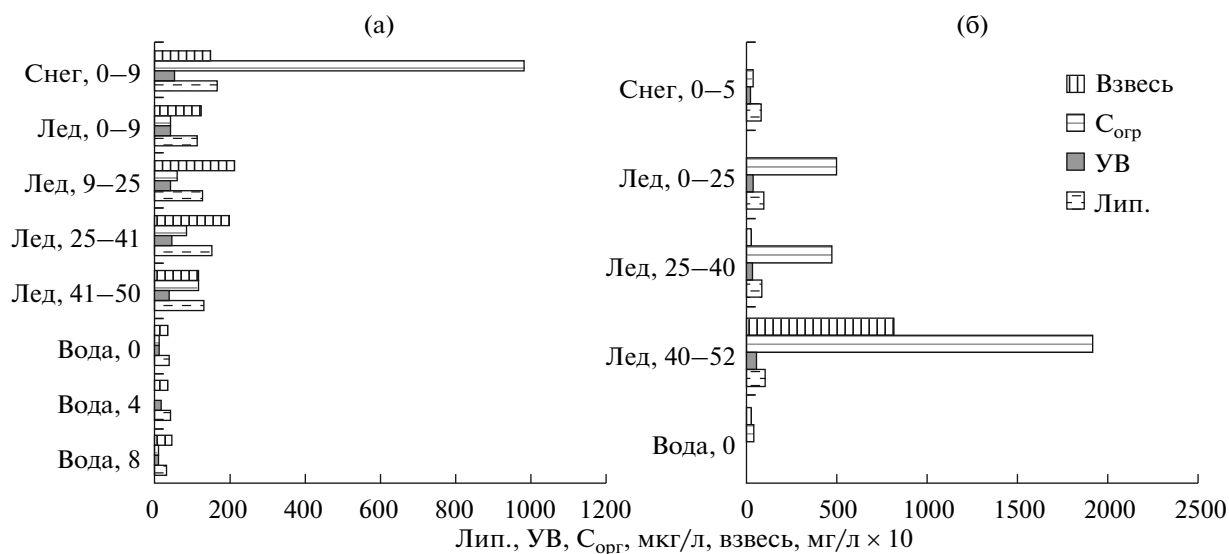


Рис. 2. Изменение концентраций различных соединений в снежно-ледяном покрове устья Северной Двины в марте 2008 г.: (а) – ст. 9, (б) – ст. 4 (толщина льда и снега приведена в см; глубина воды – м).

Содержание и состав полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на жидкостном хроматографе “LC-20 Prominence” (Shimadzu). Колонка – “Envirosep PP” при температуре термостата 40°C; в градиентном режиме (от 50% объемной доли ацетонитрила в воде до 90%); скорость потока элюента – 1 см³/мин; флуоресцентный детектор “RF-20A” с программируемыми длинами волн поглощения и возбуждения. Расчет проводили с помощью программного обеспечения “LC Solution”. Калибровали прибор при помощи индивидуальных ПАУ и их смесей производства фирмы “Supelco”. В результате были идентифицированы 16 приоритетных полиаренов, рекомендованных при изучении загрязненности морских объектов [14, 21].

Определение $C_{орг}$ в пробах взвесей проводили методом сухого сжигания на анализаторе АН-7529 [7]. Фильтр (или его часть) помещали в фарфоровый тигель, и использовали обычные процедуры, применяемые при определении $C_{орг}$ в донных осадках. Чувствительность метода 6 мкг углерода в пробе, точность 3–6 относительных %.

Состав взвеси снега определяли на сканирующем электронном микроскопе VEGA-3sem, фирмы TESCAN (Чехия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В Белом море ледяной покров существует не круглогодично, как в арктических морях, а сезонно. В феврале–марте здесь наблюдается устойчивый припай толщиной от 40 до 80 см, в среднем 57 см [3]. Сезонные припайные льды в сравнении с аркти-

ческими морскими многолетними образуются из водно-снежного льда, который характеризуется высокой пористостью, изотропной структурой и, как следствие, значительной обводненностью [13, 16, 20]. Поэтому верхняя часть ледяных кернов, как правило, была образована мутным матовым льдом снежного генезиса, а нижняя – обводненным кристаллическим льдом. В отдельных случаях нижняя часть льдов окрашена в бурый цвет из-за развития диатомовых водорослей [8–10].

Многолетние исследования, проведенные в Двинском заливе (рис. 1), показали, что в устье Северной Двины аккумулятивное ОС, в том числе UV происходит в снеге и в верхней части льда [8–9], особенно во взвеси (таблица). В отопительный сезон загрязнение атмосферы обычно возрастает [18]. Минерализация снега в основном варьировала от 11 до 83 мг/л [19]. Более высокая минерализация установлена на станциях около г. Новодвинска, в зоне влияния Архангельского целлюлозно-бумажного комбината (ЦБК), а также в районе 29-го лесозавода, в 1 км от устья протоки Хаторица, через которую в протоку Кузнечица поступают сточные воды Соломбальского ЦБК. В большинстве растопленных снеговых проб в устье Северной Двины значения pH были слабокислыми, так как варьировали в интервале от 4.36 до 6.85, что характерно для снежного покрова многих районов севера Русской равнины [19].

В Двинском заливе в районе Архангельска, при переходе от снега ко льду, содержание UV в большинстве случаев уменьшалось. При этом в снеге содержание ОС было значительно выше (рис. 2а), чем во льдах и подледной воде, что может свидетельствовать об их атмосферном поступлении в составе аэрозолей. Однако и в по-

Содержание алифатических углеводородов (мкг/л) в снежно-ледяном покрове Белого моря в сопоставлении с другими районами

Район и год исследования	Объект	Форма	Интервал	Среднее	Район и год исследования	Объект	Форма	Интервал	Среднее
2005	Устье Северный Двины	Снег	Раств.	52–54	Кандалакшский залив	Снег	Взвеш.	80–239	140
		Лед (верх)	Взвеш.	98–119		Лед (верх)	»	60–271	143
		Лед (низ)	Раств.	11–272		Лед (низ)	»	264–471	334
		Подледная вода	Взвеш.	114–260		Подледная вода	»	6–46	30
		Снег	Раств.	119–402		Снег	»	8–20	14
		Лед (верх)	Взвеш.	22–65		Лед (верх)	»	23–73	48
		Лед (низ)	Раств.	11–280		Лед (низ)	»	64–251	102
		Подледная вода	Взвеш.	97–107		Подледная вода	»	6–46	30
		Снег	Взвеш.	18–190		Снег	»	16–77	46
		Лед (верх)	»	21–43		Лед (верх)	»	18–69	45
2006	Устье Северный Двины	Лед (низ)	»	22–24	Лед (низ)	»	33–80	53	
		Подледная вода	»	39–104	Подледная вода	»	19–44	28	
		Снег	»	83–583	СНО, поднятие Менделеева				
		Лед (верх)	»	50–300	Снег	Раств.	0.4–25	5	
		Лед (низ)	»	78–420	Лед (верх)	Взвеш.	0.2–39	5	
		Подледная вода	»	130–249	Лед (низ)	Раств.	0.2–10	6	
		Снег	»	5.2–83	Лед (верх)	Взвеш.	2–8	6	
		Лед (верх)	»	2–39	Лед (низ)	Раств.	0.4–20	12	
		Лед (низ)	»	3–40	Подледная вода	Взвеш.	28–132	64	
		Подледная вода	»	0–17	Антарктида, море Содружества, залив Прюде				
2006	Устье Мезени	Снег	Раств.	18–27	Снег	Раств.	2–3	3	
		Лед (верх)	»		Лед (верх)	Взвеш.	8–16	12	
		Лед (низ)	»		Лед (низ)	Раств.	7–22	15	
2006	Устье Мезени	Снег	»		Лед (верх)	Взвеш.	16–40	28	
		Лед (верх)	»		Лед (низ)	Раств.	6–23	15	
		Лед (низ)	»		Взвеш.	116–162	139		

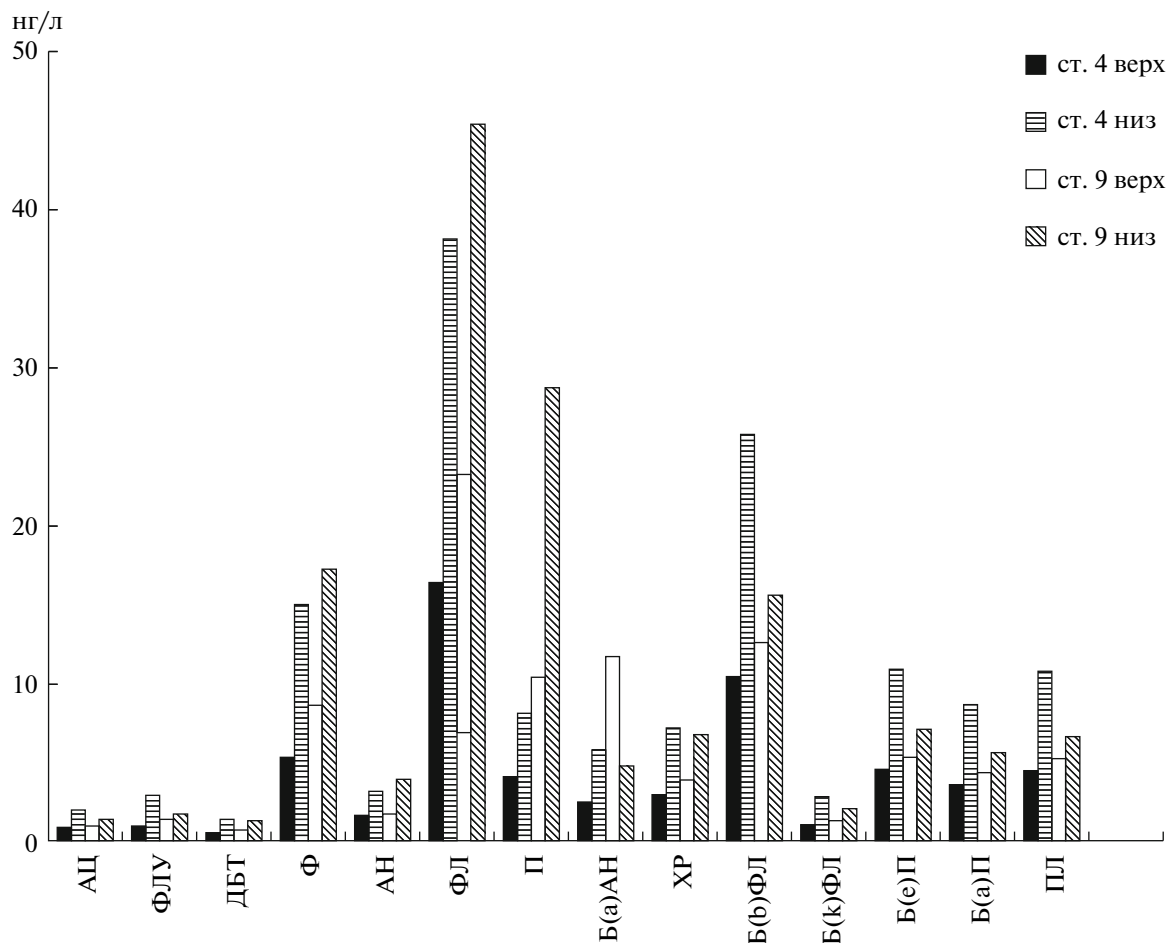


Рис. 3. Состав ПАУ во льду в устье Северной Двины (март 2008 г.).

верхностном слое льда также установлены более высокие их концентрации по сравнению со слоем лед–вода, в котором, обычно концентрируются УВ во взвеси [9, 12]. В акватории о. Мудьюг ОС аккумулируются в нижней части льда (рис. 26). Вызвано это тем, что лед во время отлива коснулся дна. Поэтому нижний слой льда (40–52 см) из-за очень высокой концентрации взвеси (80.7 мг/л) приобрел темно-серый цвет [19]. В составе взвеси преобладали минеральные частицы песчаной фракции с примесью микроводорослей. В верхнем мутном слое льда (0–25 см) снежного генезиса концентрация взвеси были значительно ниже – 9.8 мг/л и даже ниже средней многолетней концентрации во льдах устья Северной Двины – 10.3 мг/л. Концентрации взвеси в снеге этого района убывали с удалением от антропогенных источников. Около побережья о. Мудьюг они составляли 2.73–4.07 мг/л [19]. Состав микроводорослей, среди которых преобладали диатомеи *Nitzschia frigida*, был близким как во льду снежного генезиса, так и водного; но суммарная численность и их биомасса уменьшалась в толще льда [16].

Исследование полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в снежно-ледяном покрове устьевой области Северной Двины также установило большой разброс концентраций в зависимости от времени и места отбора проб. Распределение ПАУ в этом районе подтверждает их поступление из атмосферы, так как в снеге (во взвеси) их содержание (98–216 нг/л) выше, чем в подледных водах (13–48 нг/л). Особенно это явление характерно для станций, находящихся вблизи Архангельска (рис. 3). В снеге содержание пирена (П) и флуорантена (ФЛ), соответственно 55.4 и 66.3 нг/г оказалось близким, что может указывать на свежее загрязнение пирогенными ПАУ [28, 31]. Отношение П/ПЛ в снеге и льдах изменялось в интервале 1.04–3.33. ПЛ (перилен) – полиарен геохимического фона, имеющий преимущественно терригенный генезис [14]. Следовательно, маркеры в составе ПАУ снежной взвеси в районе Архангельска свидетельствовали об антропогенном пирогенном их происхождении. Напротив, в воде, где пирогенных соединений меньше, отношение П/ПЛ изменялось от 0.23 до 0.49. Кроме того, отношение (пирен + бенз(а)пи-

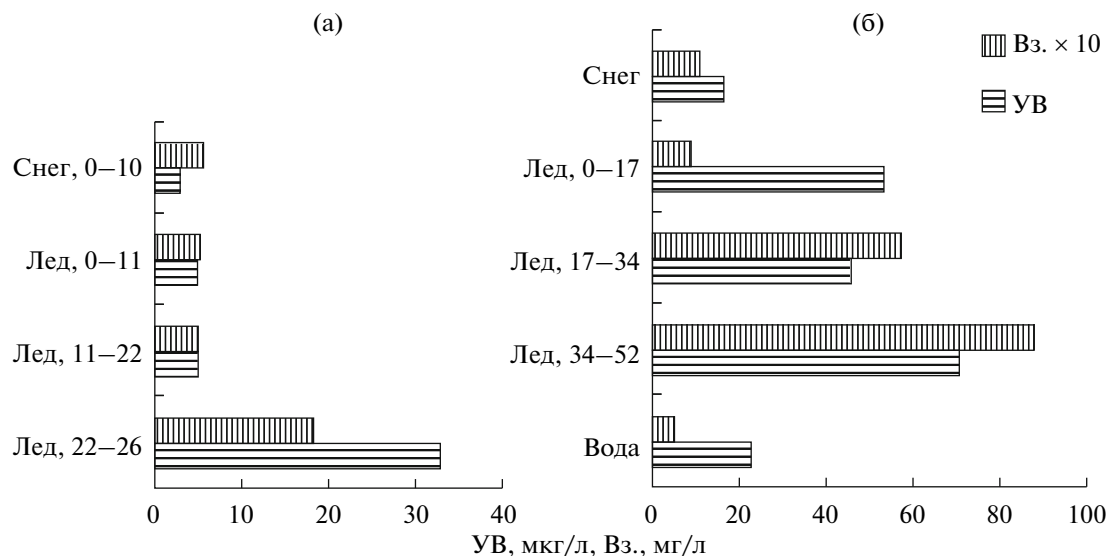


Рис. 4. Распределение УВ и взвеси в снежно-ледяном покрове губы Ругозерской Канда拉克шского залива: (а) – в 2012 г., (б) – в 2010 г.

рен)/(фенантрен + хризен) = (П + БП)/(Ф + ХР), также характеризующее соотношение пирогенных и природных полиаренов [9], в снеге и льдах в среднем 2.33 было выше, чем в водной взвеси (в среднем 1.56). Довольно низкое содержание присуще наиболее канцерогенному из идентифицированных полиаренов – бенз(а)пирену (рис. 3). Возможно, это обусловлено его меньшим содержанием в продуктах горения, по сравнению с пиреном [9, 14]. Примечательно, что во время паводка в 2005 г., согласно маркерам, в составе ПАУ донных осадков, максимальное количество пирогенных соединений было установлено в районе г. Новодвинск, где в марте была зафиксирована максимальная концентрация ПАУ во взвеси снега [8]. Видимо, при небольших глубинах полиарены при таянии снега попадают с взвесью в донные осадки без существенных изменений, то есть скорость осаждения превышает скорость трансформации.

В снеге на припайных льдах Канда拉克шского залива содержание УВ также отличалось большой изменчивостью. Даже в одном районе (губа Ругозерская) в 2010 и 2012 гг., средние концентрации УВ в снеге изменялись более, чем в 3 раза (14–46 мкг/л, таблица). Их аккумуляция происходила в разных частях снежно-ледяного покрова (рис. 4) и не превышало 10% в составе липидов, что характерно для свежееобразованного ОВ. Последнее может свидетельствовать о незначительном нефтяном загрязнении вод этого района. В пробах, отобранных в феврале и марте 2012 г. в снеге, в верхней части льда и в подледной воде содержание УВ практически не изменилось. Однако в нижней части льда их средние концентрации увеличились почти в 2 раза (с 38 до 80 мкг/л). Изменчи-

вость концентраций УВ в значительной степени может быть обусловлена погодными условиями и как следствие особенностями формирования снежно-ледяного покрова. Декабрь 2011 г. и январь 2012 г. были значительно теплее, чем в предыдущие годы. Однако в конце января наблюдался резкий температурный спад, между -25 и -30°C , и льдообразование происходило в 5–6 раз интенсивнее, чем в декабре. Кроме того, необходимо учитывать, что в исследуемом районе Белого моря приливной ход имеет полусуточный характер с 2 полными и малыми водами [13]. Поэтому возможны случаи совпадения резкого понижения температуры с выходом на поверхность воды через трещины (при одинаковой толщине снега и льда), которая перемешиваясь со снегом, быстро превращалась, сначала в снежный, а потом и в матовый лед. В результате концентрация УВ в нижней части льда были лишь 1.4 раза выше, чем в подледной воде. В 2010 г. содержание УВ в нижней части льда и в подледной воде в среднем различались в 2.7 раза (таблица).

В снежно-ледяном покрове губы Ругозерской в составе ПАУ доминируют антропогенные полиарены – пирен, флуорантен и бенз(б)флуорантен; значительна доля фенантрена, хризена и перилена, имеющих природное происхождение. Отношение (П + БП)/(Ф + ХР) колебалось в интервале 0.79–1.43 и наряду с довольно высокими значениями отношения ФЛ/(ФЛ + П) – 0.61–0.80 может свидетельствовать о меньшем поступлении пирогенных соединений, по сравнению с устьем Северной Двины. Если на ст. 1 повышенное значение отношения (П + БП)/(Ф + ХР) приурочено к верхней части ледового ядра (соответственно, 0.93 и 0.79), то на ст. 2, приближенной к берегу, более высокая вели-

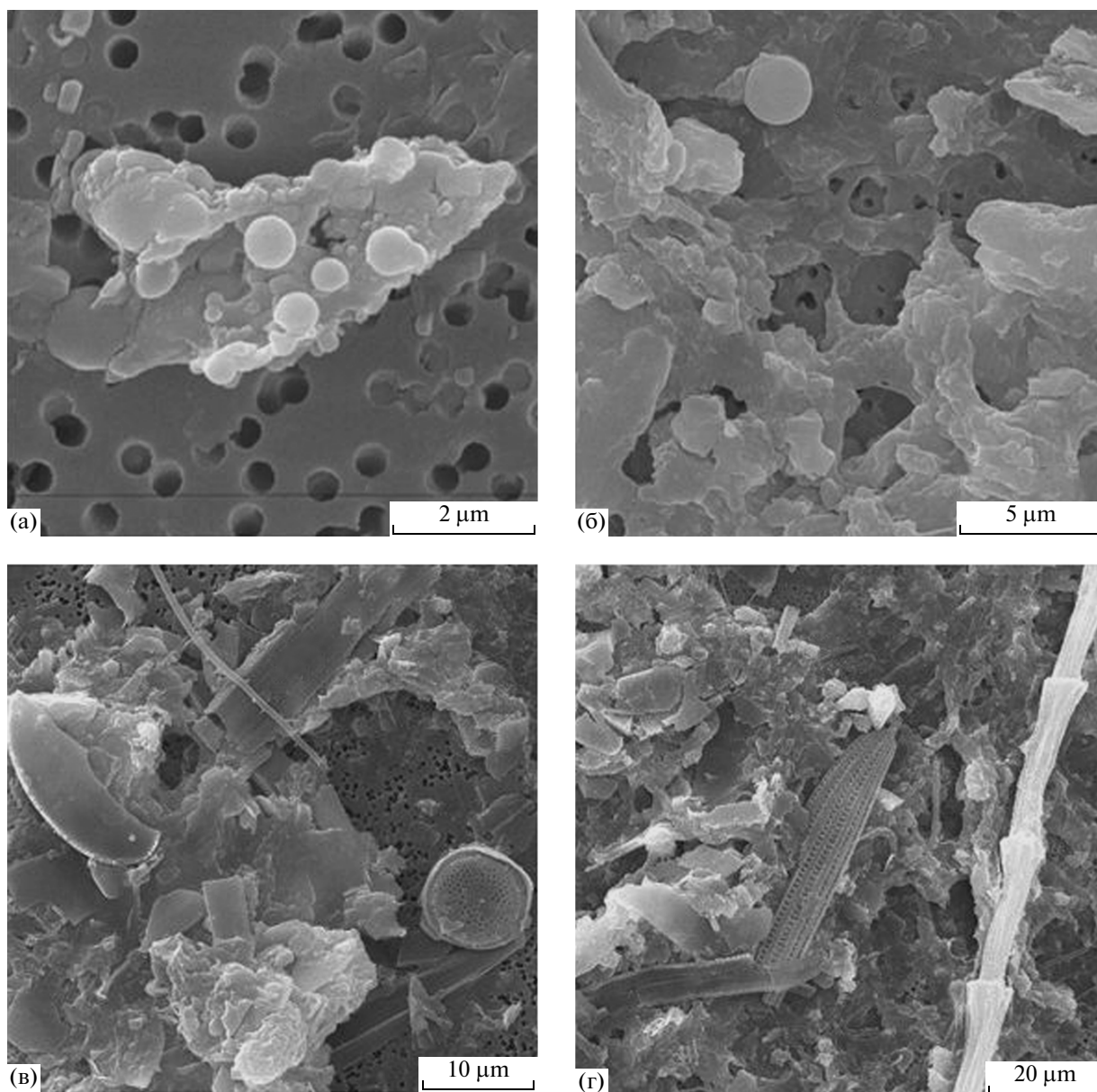


Рис. 5. Состав взвеси (2012 г.): снег (а) — общий вид, (б) — сферы сгорания на минеральной частице; лед: (в) — верхняя часть, общий вид (сферы сгорания, диатомовые, водоросли *Pennales navicula* sp. и *Nitzschia* sp., личинка $30 \times 30 \mu\text{m}$, минеральные частицы, (г) — нижний слой, общий вид, состоящий из диатомовых водорослей *Peridinium* sp., диатомей *Pseudosira* sp. и спор.

чина этого отношения приурочена к нижней части (соответственно, 1.17; 1.43). Скорее всего, пироженные ПАУ аккумулируются льдами из водной взвеси.

Исследования взвеси снега, отобранного в губе Ругозерской, под сканирующим электронным микроскопом показало, что она состояла из минеральных частиц диатомовых водорослей (*Cocconeis*, *Navicula*, *Nitzschia*, *Thalassionema*), спор растений, сфер сгорания (рис. 5). Обнаруженные в пробах сферы сгорания (сажа) являются продуктами пиролиза и, как правило, хорошо коррелируют с содержанием ПАУ, так как в их составе доминирует пирен. В верхней части ледового керна, как и в снеге, минеральная часть преобладала над биологической. Видовое разнообразие водорослей последовательно повышалось от снега к нижней части льда. Подводно-подледные исследования показали, что основное распределение животных организмов связано с поверхностью основания льда [26]. За счет накопления на границе лед–вода питательных веществ создаются благоприятные условия для развития здесь диатомовых водорослей. В нижней части ледяного керна

лируют с содержанием ПАУ, так как в их составе доминирует пирен. В верхней части ледового керна, как и в снеге, минеральная часть преобладала над биологической. Видовое разнообразие водорослей последовательно повышалось от снега к нижней части льда. Подводно-подледные исследования показали, что основное распределение животных организмов связано с поверхностью основания льда [26]. За счет накопления на границе лед–вода питательных веществ создаются благоприятные условия для развития здесь диатомовых водорослей. В нижней части ледяного керна

минеральные частицы практически не встречались. Продукты сгорания также не обнаружены.

Ранее в Кандалакшском заливе в губе Чупа [9] увеличение концентраций $C_{\text{орг}}$, липидов, УВ и ПАУ наблюдалось в нижних слоях льдов (таблица), так же, как в СЛО в районе поднятия Менделеева [11] и в антарктических припайных льдах [10, 12]. Включение водной взвеси в состав льда происходит в результате подъема к поверхности новообразованных единичных кристаллов льда с сорбированными ими частицами ледовых микроводорослей [26]. Их биомасса во льду губы Чупа зимой 2004 г. колебалась от 130 до 1400 мгС/м² [16]. В тоже время количество УВ на мг воздушно-сухой взвеси понижалось к границе лед–вода, в большей степени на периферийных станциях в губе Чупа (в 7–11,5 раза), где состав взвеси был более биогенным. Последнее подтверждают также связи в распределении ОС в толще льдов: $r(C_{\text{орг}}\text{–лип}) = 0.83$; $r(C_{\text{орг}}\text{–УВ}) = 0.67$; $r(\text{лип}\text{–УВ}) = 0.88$.

Таким образом, увеличение содержания УВ зимой в атмосфере прибрежных районов Белого моря приводит к их концентрированию в снеге и в верхней части льда, особенно в устье Северной Двины. Выпадающие из атмосферы хлопья снега обладают высокой степенью очищения атмосферы от аэрозольного материала. Работает, таким образом, насос, выкачивающий аэрозольные частицы дальнего переноса, содержащие как природные, так и антропогенные органические и неорганические элементы и компоненты, и транспортирующий их на поверхность морской воды или ледового покрова [5]. Поэтому в снеге содержание ОС было выше, чем во льдах и подледной воде (свидетельство их атмосферного поступления в составе аэрозолей). В акватории г. Архангельска концентрации всех ОС увеличивались, по сравнению с районом р. Пинеги. В общей структуре выбросов в атмосферу загрязняющих веществ над Белым морем УВ составляют в среднем 16% [18]. В результате их доля в составе $C_{\text{орг}}$ взвеси зачастую не превышала 10%.

Изменение концентраций липидов и УВ происходило в меньшей степени, чем $C_{\text{орг}}$ (рис. 2), что возможно обусловлено поступлением других ОС от предприятий целлюлозной и бумажной промышленности. Поэтому максимум концентраций УВ приурочен к району г. Архангельска (до 583 мкг/л, 2007 г., таблица). Содержание УВ в основном определялось концентрацией взвеси и между этими параметрами существует корреляционная зависимость: $r(\text{УВ}\text{–}C_{\text{орг}}) = 0.48$; $r(\text{УВ}\text{–}взвесь) = 0.41$, $n = 41$. Однако эти зависимости слабее, по сравнению с районами, где УВ имеют биогенное происхождение (губа Чупа) [9].

Рост концентраций УВ в толще льда Двинского залива, обусловлен их поглощением из загрязненной подледной воды, где их средние concentra-

ции в растворенной фракции превышали ПДК для нефтяных УВ более чем в 2 раза (ПДК – 50 мкг/л установлена для растворенных УВ). При этом доля алифатических УВ в составе липидов достигала 87%.

В зимне-весенний период в воды реки попадают загрязнения за счет их смыва с берега, так как водный режим рек водосбора Северной Двины определяется преимущественно снеговым питанием [6]. Лед, в основном, аккумулирует загрязняющие вещества, уже имеющиеся в водоеме, и, в значительной степени, ограничивает естественную способность водоемов к самоочищению, так как его поверхность (над и под водой) могут сорбировать нефть [1]. Видимо, при больших концентрациях УВ в воде (до 280 мкг/л), они переходят в лед в составе жидкой фазы из подледной воды (до 402 мкг/л, 2005 г., таблица). Если ледообразование происходит при небольшом градиенте температур вода–воздух, то лед становится пористым (до 100 см³/кг) и нижние слои обладают повышенной сорбционной способностью [2]. Кроме того, в результате миграции нефти через толщу многолетнего льда также повышается его пористость. Это приводит к заметному снижению механической прочности льда. При взаимодействии нефти с однолетним льдом в весенне-летний период происходит быстрая ее миграция к поверхности [17].

Примечательно, что в 2008 г. в устье Северной Двины содержание УВ значительно снизилось, по сравнению с предыдущими годами (таблица), но более высокие концентрации, как и ранее, установлены в снеге в районе г. Архангельска (рис. 2, ст. 9). Однако спад промышленного производства стирает эти различия. Характер распределения ПАУ в снежно-ледяном покрове несколько изменился и во льду р. Пинега концентрации пирогенных полиаренов оказались даже выше, чем на станциях, расположенных в центре г. Архангельска. Последнее обусловлено особенностью циркуляции атмосферных потоков в этом районе, а также уменьшением поступления загрязнений в атмосферу.

Механизм нарастания сверху типичен для берегового льда, поэтому в снеге и верхних слоях льда в устье р. Северной Двины и в Кандалакшском заливе (2010 г.) содержание УВ было выше, чем в нижних горизонтах льда. Ранее максимальная степень концентрирования УВ наблюдалась в снежуре [12], которая образуется на морской поверхности при сильном снегопаде. В блинчатых льдах и ниласе содержание ОС также было выше, чем в подледной воде. Для гидрофобных малорастворимых соединений, характеризующихся большим сродством к поверхности раздела фаз вода–атмосфера и вода–твердые частицы взвеси, отмечается рост их аккумуляции во взвеси [8]. Вода при волнении на поверхности размягчает лед и оказыва-

ет на его структуру двойное действие: увеличивает число каналов и капилляров во льду, а также расширяет их диаметр [2]. Это интенсифицирует процессы обмена между водой и льдом. Концентрации УВ в молодых формах льда становятся сопоставимыми с их содержанием в поверхностном микрослое, который захватывается льдом при замерзании [12]. Поэтому в прибрежных районах Белого моря содержание УВ в верхнем слое льда (во взвеси 17–143 мкг/л), выше, чем в фоновых районах Арктики и Антарктики (6–28 мкг/л).

В нижнем слое льда происходит как механическое концентрирование ОС, в том числе и УВ, так и их фотосинтез водорослями на границе лед–вода, способствующий образованию этих соединений [10, 11]. Взвесь нижнего слоя льда отличается биоразнообразием. Исследованиями населения сезонного льда Белого моря было установлено, что в начале зимы наибольшее обилие бактерий свойственно верхним и средним слоям льда снежного генезиса, а весной – нижним слоям, водного генезиса [16]. В конце марта пик бактериального обилия приходится на самый нижний слой льда толщиной несколько сантиметров. В результате концентрации УВ в нижнем слое однолетних припайных льдов Белого моря, отобранных в начале зимы, могут быть ниже (устье Северной Двины, 2008 г. – в среднем 19 мкг/л), чем в многолетних припайных льдах фоновых районов (Антарктида, море Содружество, 2012 г. – в среднем 139 мкг/л).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Многолетние исследования в снежно-ледяном покрове Белого моря указывают на значительную изменчивость концентраций УВ от года к году. Снижение их содержания в последние годы, видимо, связано с уменьшением промышленной деятельности. Низкая доля УВ среди других ОС обусловлена составом выбросов их в атмосферу. В результате со снегом преимущественно поступают пирогенные полиарены.

Снежный покров становится накопителем аэрозольных загрязняющих веществ, поступающих из атмосферы и с поверхности моря (эффект “промокашки”). Поэтому концентрации УВ в снеге Белого моря выше, чем в фоновых районах. Распределение маркеров в составе ПАУ снежно-ледяного покрова указывает на локальное выпадение основного количества загрязнений.

Однолетние льды Белого моря фиксируют состояние поверхностного слоя вод в период замерзания. Особенности формирования припая приводят к изменчивости концентраций УВ в разных слоях льда. Верхний слой льда аккумулирует соединения, поступающие со снегом, а при погружении льда в воду из поверхностных вод. Содержание и состав УВ в нижнем слое льда зависят не

только от их концентраций в подледной воде, но от интенсивности биогеохимических процессов в пограничном слое вода–лед. Поэтому в однолетних льдах Белого моря концентрации УВ могут быть ниже, чем в паковых льдах СЛО и припайных льдах Антарктики.

Автор благодарит В.П. Шевченко и А.Ю. Медведеву за предоставленный материал, Г.И. Сычкову, А.Б. Горницкого, Л.В. Демину, В.А. Карлова – за помощь в анализе проб.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы № 23 президиума РАН, Совета по грантам Президента РФ и государственной поддержке ведущих научных школ (НШ-618.2012.5), Отделения наук о Земле РАН (проект “Наночастицы во внутренних и внешних сферах Земли”) и РФФИ (гранты № 14-05-00223 и № 14-05-00875).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. АМАП (Программа арктического мониторинга и оценки). Загрязнение Арктики: доклад о состоянии окружающей среды в Арктике. СПб.: 1998. 188 с.
2. Гершуни Г.З., Жуховицкий Е.М. Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. М.: Наука, 1972. 392 с.
3. Думанская И.О. Статистическая модель эволюции ледяного покрова // Система Белого моря Т. 2. М.: Научный мир, 2012. С. 132–156.
4. Измайлов В.В. Перенос и трансформация нефтяного загрязнения Северного Ледовитого океана. СПб.: Гидрометеиздат, 1999. 139 с.
5. Лисицын А.П. Нерешенные проблемы океанологии Арктики // Опыт системных океанологических исследований в Арктике. М.: Научный мир, 2001. С. 31–74.
6. Лисицын А.П. Процессы в водосборе Белого моря: подготовка, транспортировка и отложение осадочного материала, потоки вещества, концепция “живого водосбора” // Система Белого моря. Т. 1. М.: Научный мир, 2010. С. 353–445.
7. Люцарев С.В. Определение органического углерода в морских донных отложениях методом сухого сжигания // Океанология. 1986. Т. 26. Вып. 4. С. 704–708.
8. Немировская И.А. Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М.: Научный мир, 2013. 432 с.
9. Немировская И.А. Содержание и состав органических соединений в снежно-ледяном покрове Белого моря // Геохимия. 2009. № 4. С. 393–404.
10. Немировская И.А., Артемьев В.А. Взвесь и компоненты органического вещества в поверхностных водах Атлантического и Южного океанов // Океанология. 2013. Т. 53. № 1. С. 36–46.
11. Немировская И.А., Новигатский А.Н. Углеводороды в снежно-ледяном покрове и водах Северного Ледовитого океана // Геохимия. 2003. № 6. С. 651–660.
12. Немировская И.А., Чернявский Н.Г. Исследование углеводородов в водах и снежно-ледяном покрове юго-восточного сектора Антарктики // Океанология. 2011. Т. 51. № 1. С. 8–18.

13. Пантюлин А.Н. Ледовитость и лед Белого моря по данным наблюдений // Система Белого моря. Т. 2. М.: Научный мир, 2012. С. 120–131.
14. Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 224 с.
15. Руководство по методам анализа морских вод. РД 52.10. 243-92. СПб.: Гидрометеиздат, 1993. 264 с.
16. Сажин А.Ф., Ратькова Т.Н. Население сезонного льда Белого моря // Система Белого моря. Т. 2. М.: Научный мир, 2012. С. 201–224.
17. Тарашкевич В.Н. Воздействие нефтяных загрязнений на льды и поверхность арктических вод. Автореф. дис. на соиск. учен. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ААНИИ. 1984, 20 с.
18. Шварцман Ю.Г., Трубицына О.П. Геоэкологическое состояние атмосферного воздуха и осадков на севере Русской равнины // Вестник АГУ. Сер. “Прикладная геоэкология”. 2007. Вып. 70. С.151–163.
19. Шевченко В.П., Филиппов А.С., Новигатский А.Н. и др. Рассеянное осадочное вещество пресноводных и морских льдов // Система Белого моря. Т. 2. М.: Научный мир, 2012. С. 169–201.
20. Черепанов Н.В., Федотов В.И., Тышко К.П. Кристаллическое строение морского льда // Морской лед. СПб.: Гидрометеиздат, 1997. С. 36–37.
21. AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme). Chapter 4. Sources, inputs and concentrations of petroleum hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons, and other contaminants. Oslo: AMAP, 2007. 87 p.
22. Bobra A.M., Fingas F. The behavior and fate of arctic oil spills // Wat. Sci. Tech. 1986. V. 18. P. 13–23.
23. Brandvik P.J., Daling P.S. Myrhaug J.L. Mapping weathering properties as a function of ice conditions: a combined approach a flume basin verified by large scale field experiments. 33-th AMOP Technical Seminar. Environment Canada. 2010. V. 2. P. 701–723.
24. Faksness L-G., Brandvik P.J., Daae R.I., Leirvic F. The monitoring of oil in water and metoceans interactions during a large scale oil-in-ice experiment in the Barents Sea // 33-th AMOP Technical Seminar. Environment Canada. 2010. V. 2. P. 679–700.
25. Fingas M.F., Hollebone B.P. Review of behavior of oil in freezing environments // Mar. Poll. Bull. 2003. V. 47. № 9–12. P. 333–340.
26. Melnikov I.A. Winter production of sea ice algae in the western Weddell Sea // J. Mar. Systems. 1998. V. 17. P. 195–205.
27. Petroleum effects in the Arctic environment // Ed. Engelhardt M. London, New York: Elsevier Appl. Sci. Publ., 1985. 281 p.
28. Page D.S., Boehm P.D., Douglas G.S. et al. Pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments record past human activity: a case study in Prince William sound, Alaska // Mar. Poll. Bull. 1999. V. 38. № 4. P. 247–260.
29. Prince R.C., Bragg M. Shoreline bioremediation following the Exxon Valdes oil spill in Alaska // Bioremediation J. 1997. V. 1. P. 97–104.
30. Thomas D.R. Interaction of oil and arctic sea ice // The Alaskan Bedford Sea: Ecosystems and environments. Academic Press. Inc. ISBN 0-12-079030-0. 1984. P. 441–460.
31. Tolosa I., Mora S., Sheikholeslami M.R et al. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments // Mar. Poll. Bull. 2004. V. 48. P. 44–60.

Distribution of Hydrocarbons in Snow-Ice Cover of Different Parts of the White Sea

I. A. Nemirovskaya

The data on the concentrations of hydrocarbons (HC) in relation to the concentrations of organic carbon, lipids, and particulate matter in the snow and ice cover coastal regions of the Kandalaksha and Dvina Bays of the White Sea (2008–2012) is presented. Accumulation of HC in the snow and ice cover depends on the degree of contamination of the atmosphere, the ice conditions and the intensity of biogeochemical processes at the ice-water. Therefore, in the Arkhangelsk area, the highest concentrations are set in snow and on top of the ice. Features of the formation of snow and ice in the Rugozerskoy fiordv of the Kandalaksha Bay lead to what is the concentration of hydrocarbons in the different layers of ice. Decreasing the amount of hydrocarbons in the snow and ice cover of the White Sea, compared with earlier studies, due to the decline in industrial production in recent years