

## Химические характеристики снежного покрова в высокоширотной Арктике (мыс Баранова, остров Большевик, архипелаг Северная Земля)

© 2022 г. О.В. Шевцова<sup>1\*</sup>, Е.Д. Добротина<sup>2</sup>, А.Б. Гончарова<sup>3</sup>, А.П. Недашковский<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичёва ДВО РАН, Владивосток, Россия;

<sup>2</sup>Арктический и Антарктический научно-исследовательский институт, Санкт-Петербург, Россия;

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

\*ov\_shevtsova@mail.ru

## Chemical characteristics of snow cover in the high-latitude Russian Arctic (Baranov Cape, Bolshevik Island, Severnaya Zemlya)

O.V. Shevtsova<sup>1\*</sup>, E.D. Dobrotina<sup>2</sup>, A.B. Goncharova<sup>3</sup>, A.P. Nedashkovsky<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia;

<sup>2</sup>Arctic and Antarctic Research Institute, St. Petersburg, Russia;

<sup>3</sup>Saint Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

\*ov\_shevtsova@mail.ru

Received December 18, 2021 / Revised July 27, 2022 / Accepted October 7, 2022

**Keywords:** snow cover, chemical composition, high-altitude Arctic, total acidity, Severnaya Zemlya.

### Summary

For the first time, features of the chemical composition of the snow cover during its accumulation on the Bolshevik Island (the area of the research station «Cape Baranov» Ice base») were studied. In winter 2018/19, the following elements density, conductivity, total acidity, pH,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , and Si and, additionally,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ , and  $\text{SO}_4^{2-}$ , were measured in new and old snow. Regularities of changes in the parameters of these two types of snow with time have been found. New snow is characterized by negative time trends in density, pH, conductivity, and total acidity, and by positive ones – in  $\text{NO}_3^-$ . All statistically significant changing parameters of new snow, except  $\text{NH}_4^+$ , showed high temporal variability. In the old snow, trends of decreasing  $\text{NO}_3^-$  and total acidity and increasing pH with the depth in the snow cover, as well as a positive correlation between  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{NH}_4^+$  have been revealed, that is not typical for the new snow. It was shown that the ammonium content in the old snow was, on average, 2.8 times higher than in the new one. The influence of different natural and anthropogenic factors on the snow chemical composition on the Bolshevik Island is discussed. We show that the increase in the total acidity of snow up to 0.001–0.014 meq/l in November–June during the young ice formation and then freeze-up could be due to anthropogenic nitrogen and sulfur oxides in roughly equal proportions. However, the chemical composition of the studied snow corresponds to the zone of the ecological norm. We compared the chemical composition of snow on the Bolshevik Island with similar characteristics of precipitation in other background regions of the Russian Federation using data of the World Weather Watch of the World Meteorological Organization. It was revealed that the studied snow was more acidic, less mineralized, depleted in sulfates, ammonium, nitrates and contained low electrical conductivity. In comparison with the snow cover on the Golomyanny Island (Severnaya Zemlya), the studied old snow contained minimal amounts of basic ions and was more acidic.

**Citation:** Shevtsova O.V., Dobrotina E.D., Goncharova A.B., Nedashkovsky A.P. Chemical characteristics of the snow cover in the high Arctic (Baranov Cape, Bolshevik Island, Severnaya Zemlya Archipelago). *Led i Sneg*. Ice and Snow. 2022, 62 (4): 564–578 [In Russian]. doi: 10.31857/S2076673422040152, edn: mhxfyo

Поступила 18 декабря 2021 г. / После доработки 27 июля 2022 г. / Принята к печати 7 октября 2022 г.

**Ключевые слова:** снежный покров, химический состав, общая кислотность, Северная Земля.

Впервые изучены особенности химического состава снежного покрова в период его накопления на о. Большевик (район научно-исследовательского стационара «Ледовая База «Мыс Баранова»). Зимой 2018/19 г. в свежем и слежавшемся снеге измерены удельная электропроводность, плотность, общая кислотность, pH,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , Si и, дополнительно, в слежавшемся снеге –  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ . Найденны закономерности изменения параметров свежего и слежавшегося снега, обсуждается влияние морских и антропогенных факторов. Проведено сравнение химического состава снега о. Большевик с составом атмосферных осадков и снежного покрова в других фоновых районах Российской Федерации.

## Введение

Исследования химического состава снежного покрова важны для оценки содержания природных и антропогенных примесей в атмосфере и их воздушного переноса из других регионов. В Российской Арктике мониторинг ионного состава и кислотности снега выполняется по данным нескольких десятков пунктов регулярных наблюдений. Из них около десяти находятся на островах. Результаты островных наблюдений за 10–20-летние периоды обобщены в работах последнего десятилетия (Ветров и др., 2014; Котова, Шевченко, 2014; Третьяков и др., 2020; Котова и др., 2021). В частности, для этих территорий выявлены значительная межгодовая изменчивость величины рН и содержания морских ионов в снежном покрове, рост последних в зональном направлении, преобладающее влияние на состав снега морского аэрозоля (Котова и др., 2021) и отсутствие процессов закисления снега при воздействии фоновых и близких к фоновым потоков серы и азота со снежными осадками (Ветров и др., 2014). Однако особенности формирования химического состава снега Арктики всё ещё изучены мало.

При исследовании химического состава снежного покрова в качестве исходных данных обычно применяют результаты анализа интегральных проб, которые дают представление о суммарном накоплении веществ из атмосферных выпадений и о средних их содержаниях за весь период формирования покрова. Но такой подход не позволяет рассматривать изменения химических характеристик снега более детально – по мере накопления снежного покрова и в связи с изменением интенсивности влияющих на него различных морских и континентальных факторов. Для этого требуется более частый отбор проб, в том числе свежеснежного снега. Удалённость от материка и сложные климатические условия высокоширотной Арктики (температурный и ветровой режим, долгая полярная ночь) затрудняют процесс отбора проб, и до настоящего времени подобные наблюдения не проводились. Несмотря на наличие в снеге антропогенных веществ – результата влияния атмосферного переноса и местных факторов – острова Российской Арктики в целом остаются фоновыми районами, где проявления техногенеза считаются минимальными (Ветров и др., 2014;

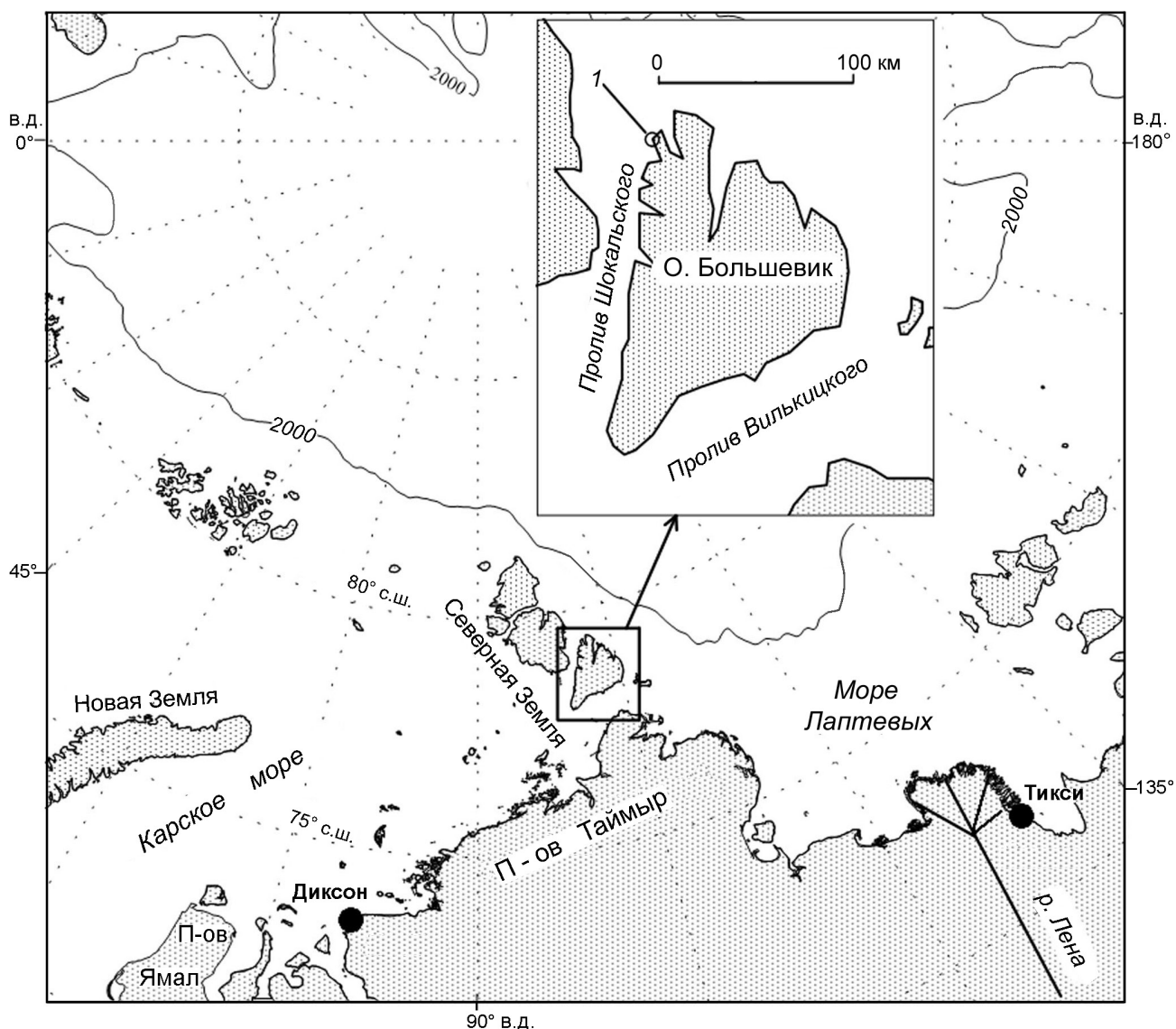
Котова, Шевченко, 2014; Третьяков и др., 2020; Котова и др., 2021). Учитывая предполагаемое увеличение антропогенной нагрузки в процессе освоения арктических территорий (Котова и др., 2021), необходимо подробнее исследовать современное фоновое состояние этих островов.

Цель исследования – изучение особенностей химического состава снежного покрова в период его накопления зимой 2018/19 г. на арктической островной территории (о. Большевик, Северная Земля). Задачи исследования: выявление закономерностей изменения химического состава свежеснежного и слежавшегося снега; сравнение с составом атмосферных осадков и снежного покрова в других фоновых районах Российской Федерации; оценка влияния отдельных природных и антропогенных факторов.

## Материалы и методы

Химический состав снежного покрова (свежеснежного и слежавшегося снега) изучался с октября 2018 по июнь 2019 г. вблизи научно-исследовательского стационара (НИС) «Ледовая база «Мыс Баранова» на о. Большевик (рис. 1). В публикации (Богородский и др., 2018) дана географическая характеристика района наблюдений, на рис. 2 – ход температуры воздуха на метеостанции НИС (электронный архив). Первый свежий снег отобран в самом начале образования снежного покрова, последний – перед окончательным таянием снега после подъёма температуры воздуха выше 0 °С. Пробы слежавшегося снега отобраны в конце периода накопления снежного покрова в начале июня. Определяли плотность  $\rho$ , удельную электропроводность  $\kappa$ , общую (титруемую) кислотность  $A$ , рН, концентрации аммония  $\text{NH}_4^+$ , нитритов  $\text{NO}_2^-$ , нитратов  $\text{NO}_3^-$ , фосфатов  $\text{PO}_4^{3-}$ , силикатов  $\text{Si}$  и минерализацию  $M$ , а также дополнительно в слежавшемся снеге – содержание ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Пробы отбирали на плоской поверхности с наветренной стороны с предосторожностями, исключая загрязнение образцов снега (в частности, применялась специальная одежда и обувь). Периодичность и место отбора образцов (79,23–79,29° с.ш., 101,28–101,81° в.д.) зависели в основном от погодных условий. Свежий



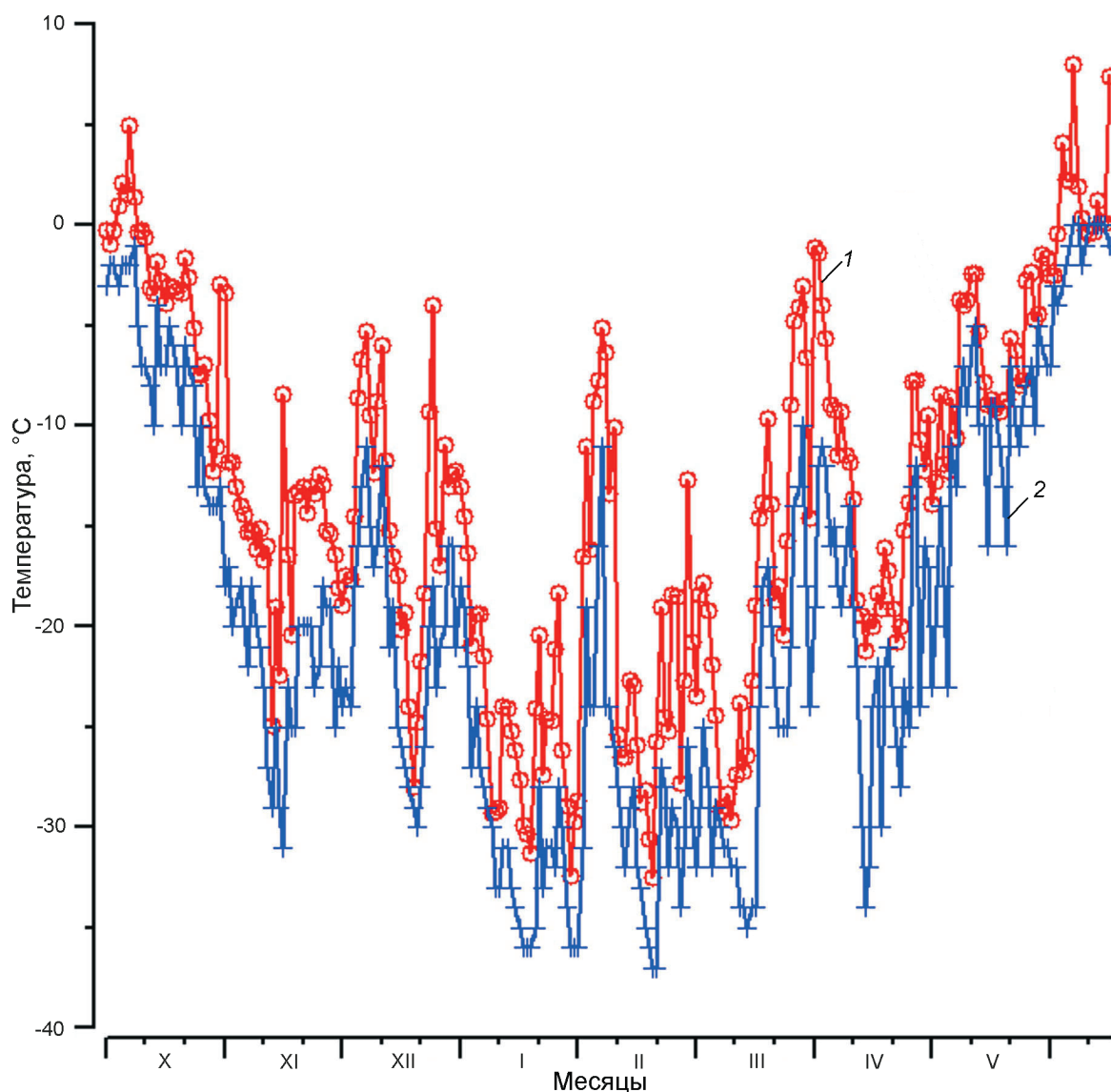
**Рис. 1.** Район наблюдений и расположение НИС (научно-исследовательского стационара) «Ледовая База «Мыс Баранова» (1)

**Fig. 1.** Observation area and location of the research Station «Cape Baranov» Ice base» (1)

пушистый снег собирали полиэтиленовым совком не позже, чем через день после окончания снегопада. Пробы слежавшегося снега (интегральные) выпиливали ножовкой с тefлоновым покрытием полотна. Одна из проб охватывала всю толщу снежного покрова (45 см), и данные её анализа характеризовали средний за весь период накопления химический состав снежного покрова. Другая охватывала всю толщу снежного покрова, но была разделена по вертикали на четыре менее объёмные пробы (на четыре слоя высотой по 10–12 см). Данные анализа каждого из четырёх слоёв отражали средний за время

его накопления химический состав слежавшегося снега. Все пробы помещали в 20-литровые полиэтиленовые контейнеры. Каждый раз измеряли площадь отбора, чтобы по объёму талой воды рассчитать количество осадков, выпавших на единицу площади, и глубину слоя снега  $H$  в пересчёте на талую воду. После отбора основной пробы в контейнер объёмом 0,5 л собирали снег для определения плотности. Все контейнеры хранили в темноте при температуре  $-18^{\circ}\text{C}$ .

Плотность снега определяли с точностью 10%, взвешивая заполненные контейнеры. Таяние снега проводили при комнатной температу-



**Рис. 2.** Временной ход максимальной (1) и минимальной (2) за сутки температуры воздуха зимой 2018/19 г. на метеостанции НИС «Ледовая База «Мыс Баранова»

**Fig. 2.** Temporal changes of the daily maximum (1) and minimum (2) of the air temperature in the winter 2018/19 at the weather station «Cape Baranov» Ice base»

ре и осторожно перемешивали. Крышку контейнера меняли на другую, снабжённую сифонной трубкой, через которую отбирали воду для анализов. Удельную электропроводность измеряли на кондуктометре ULTRAPEN™ PT1 (Myron L, США) при 25 °С с погрешностью 0,1 мкСим/см. Величину рН находили потенциометрически в закрытой термостатированной ячейке при 15,0±0,1 °С со случайной ошибкой не более 0,02. При этом применяли: измерительный электрод ЭСЛ-43-07, вспомогательный электрод ЭВЛ-1М (ЗИП, г. Гомель), преобразователь SEVEN

MULTI S80-K (Mettler Toledo, Швейцария). Калибровку измерительного электрода выполняли по буферным растворам, приготовленным из стандартов 1-го разряда (ФГУП «ВНИИФТРИ»).

Фосфаты, нитриты, нитраты, аммоний и силикаты определяли по методикам для поверхностных вод суши (Руководство ..., 2009) с окончанием на спектрофотометре КФК-3. Случайные ошибки анализа составили: 0,02, 0,01, 0,05, 0,05 и не более 0,05 мкмоль/кг для  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  и Si соответственно. Общую кислотность измеряли с погрешностью ±0,001 мэкв/л мето-



Таблица 1. Характеристики свежеснежавшего и слежавшегося снега на о. Большевик (район НИС «Ледовая База «Мыс Баранова») в период образования снежного покрова зимой 2018/19 г.\*

Проба	Дата	<i>H</i> , мм	$\rho$	$\kappa$	pH	<i>A</i>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Si	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	<i>M</i>
<i>Пробы свежеснежавшего снега</i>												
1	17.10.2018	2,2	0,23	8,5	5,24	0,001	1,05	0,54	0,06	0,07	0,01	3,4
2	17.10.2018	—	0,21	9,0	5,83	0,000	0,59	0,62	0,04	0,17	0,00	3,6
3	22.10.2018	12	0,23	20,8	5,72	-0,001	0,90	0,68	0,10	0,13	0,02	8,4
4	24.10.2018	—	0,23	17,7	5,50	0,000	0,93	0,68	0,04	0,10	0,01	7,1
5	04.11.2018	2,3	0,20	7,9	5,90	-0,004	0,59	0,85	0,04	0,10	0,01	3,2
6	15.03.2019	4,2	0,20	7,7	4,88	0,014	5,29	0,76	0,09	0,13	0,02	1,3
7	29.03.2019	0,8	0,12	8,1	5,10	0,006	2,03	0,71	0,04	0,13	0,02	1,4
8	08.04.2019	2,3	0,09	3,5	5,23	0,003	2,59	0,62	0,03	0,07	0,02	0,6
9	05.05.2019	9	0,08	3,4	5,27	0,003	2,10	0,50	0,03	0,07	0,01	0,5
<i>Интегральная по всей толще снежного покрова проба слежавшегося снега толщиной 45 см</i>												
10	02.06.2019	139	0,46	11,5	4,97	0,007	4,73	1,86	0,03	0,10	0,02	3,2
<i>Интегральные послойные пробы слежавшегося снега. Слои толщиной 10–12 см от верхнего 11,1 до нижнего 11,4 (см. рис. 3, а)</i>												
11,1	02.06.2019	33	0,42	8,4	4,94	0,010	4,78	2,63	0,00	0,07	0,02	1,2
11,2	02.06.2019	29	0,48	5,7	5,07	0,006	2,73	0,92	0,01	0,10	0,02	1,0
11,3	02.06.2019	38	0,47	21,5	5,07	0,006	2,98	1,71	0,01	0,13	0,02	8,6
11,4	02.06.2019	24	0,35	13,5	5,33	0,001	0,77	0,89	0,00	0,10	0,01	5,4
<i>Проба свежеснежавшего снега</i>												
12	13.06.2019	7	0,48	1,5	5,62	-0,010	0,17	0,57	0,01	0,17	0,02	0,2

\**H* – толщина отобранного слоя снега в пересчёте на талую воду;  $\rho$  – плотность, г/см<sup>3</sup>;  $\kappa$  – удельная электропроводность, мкСм/см; *A* – общая кислотность, мэкв/л; *M* – минерализация, мг/л; прочерк – отсутствие данных. Единицы измерения  $\rho$  – г/см<sup>3</sup>,  $\kappa$  – мкСм/см, *A* – мэкв/л, биогенных веществ – мкМ, *M* – мг/л.

дом Бруевича (титрование соляной кислотой со смешанным индикатором до бледно-розовой окраски (Руководство ..., 2009) на следующий день после таяния снега в фильтрованных пробах, законсервированных насыщенным раствором сулемы. Большинство проб окрашивалось сразу при добавлении индикатора. Далее доливали точный объём стандартного раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и титровали, как описано ранее. Общую кислотность рассчитывали по формуле

$$A = (V_S N_S / V_T - V_{HCl} N_{HCl} / V_T),$$

где  $V_S$  и  $N_S$  – объём и нормальность стандартного раствора;  $V_T$  – объём пробы;  $V_{HCl}$  и  $N_{HCl}$  – соответственно объём и нормальность соляной кислоты.

Катионы Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и анионы Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> определены в лаборатории полярных и морских исследований им. О.Ю. Шмидта ФГБУ «АНИИ» на ионохроматографах LC-20 (Shimadzu, Япония) и Compact IC (Metrohm, Швейцария), соответственно. Их содержание в каждой пробе оценивали как среднее из результатов анализа в двух параллельных аликвотах,

погрешности определения – по результатам этих парных определений (Дерффельд, 1994). Для Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup> и Mg<sup>2+</sup> погрешности составили 0,2–2, 0,6–1, 1–2 и 0,2–0,5% соответственно. Реактивы готовили на дистиллированной воде с удельной электропроводностью 1,5 мкСм/см (дистиллятор MELAdest 65, Германия), калибровочные растворы – на деионизованной воде (деионизатор Д-301 Аквилон, Россия). Минерализацию слежавшегося снега оценивали как сумму концентраций основных ионов (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). Подробности расчёта минерализации слежавшегося и свежего снега будут описаны далее.

## Результаты и обсуждение

Все полученные данные представлены в табл. 1, 2 и на рис. 3. В большинстве проб концентрации фосфатов, силикатов и нитритов сопоставимы с погрешностью их определения. Содержание нитратов, аммония, сульфатов и хлоридов, pH, общая кислотность, удельная элек-

Таблица 2. Катионно-анионный состав и отношение минерализации к удельной электропроводности в интегральных пробах слежавшегося снега на о. Большевик (район НИС «Ледовая База «Мыс Баранова») в период образования снежного покрова зимой 2018/19 г.\*

Проба	$\Delta t$	$H^+$	$Na^+$	$Mg^{2+}$	$SO_4^{2-}$	$Cl^-$	$Na/Cl$	$Mg/Cl$	$SO_4/Cl$	$\Sigma Kt$	$\Sigma An$	$M/\kappa$
10	X–VI	10,7	25,8	<4,1	5,19	41,2	0,406	–	0,34	54	56	0,28
11,1	IV–VI	11,4	<8,7	<4,1	3,67	9,1	–	–	1,09	38	21	0,14
11,2	II–IV	8,5	<8,7	<4,1	3,28	8,0	–	–	1,11	34	17	0,17
11,3	XI–II	8,5	99,3	12,01	5,96	142,1	0,453	0,0579	0,113	141	157	0,40
11,4	X–XI	4,7	64,3	8,41	5,58	83,3	0,500	0,0692	0,181	94	95	0,40

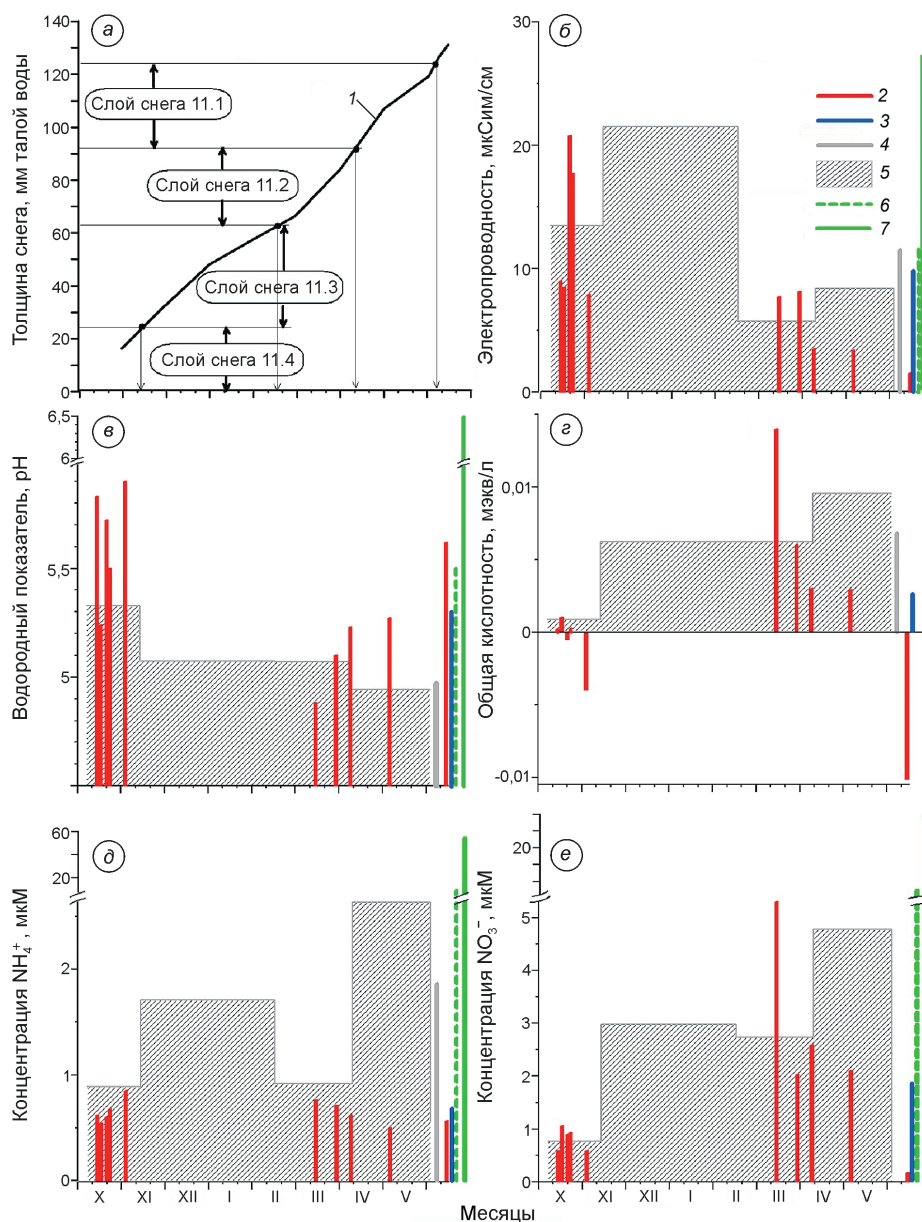
\*Интегральные пробы слежавшегося снега 11,4, 11,3, 11,2, 11,1 и 10 соответствуют слоям снега, накопленного за периоды времени  $\Delta t$  (X–XI, XI–II, II–IV, IV–VI и X–VI, см. рис. 3, а);  $\Sigma Kt$  и  $\Sigma An$  – сумма эквивалентов катионов и анионов соответственно;  $M/\kappa$  – отношение минерализации к удельной электропроводности; концентрации ионов – в мкМ,  $\Sigma Kt$  и  $\Sigma An$  – в мэкв/л; во всех пробах  $K^+$  и  $Ca^{2+}$  ниже предела обнаружения – < 2,6 и < 2,5 мкМ соответственно; предел обнаружения для  $Na^+$  – 8,7 мкМ, для  $Mg^{2+}$  – 4,1 мкМ; ион-хлорные отношения  $Na/Cl$ ,  $Mg/Cl$  и  $SO_4/Cl$  в морской воде равны 0,557, 0,066 и 0,140 соответственно; прочерк – отсутствие данных.

тропроводность и плотность снега значимы во всех пробах. Концентрации калия, кальция и частично натрия и магния в слежавшемся снеге не превышали пределов обнаружения.

Для уточнения концентраций и последующей оценки минерализации слежавшегося снега рассчитаны и сравнены суммы эквивалентов катионов  $\Sigma Kt$  и анионов  $\Sigma An$ , которые по условию баланса должны быть равны (с некоторой погрешностью). При расчёте учитывали  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  и концентрацию ионов водорода  $H^+$  ( $H^+ = 10^{-pH}$ ). Концентрацией бикарбонат-иона  $HCO_3^-$  пренебрегли, считая, что она при данных значениях pH близка к аналитическому нулю. Реальная концентрация каждого неточно измеренного катиона находится в интервале от нуля до предела его обнаружения (см. табл. 2, примечание). Если принять, что эти концентрации равны пределам обнаружения, то в пробах слежавшегося снега 11,3, 11,4 и 10 значения  $\Sigma Kt$  будут отличаться от значений  $\Sigma An$  на приемлемые 1–10 %, а в пробах слежавшегося снега 11,1 и 11,2 – на 80 и 96%, причём  $\Sigma Kt > \Sigma An$  (см. табл. 2). Очевидно, что столь плохое соответствие величин  $\Sigma Kt$  и  $\Sigma An$  в пробах 11,1 и 11,2 обусловлено тем, что реальные величины  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  и  $K^+$  в них гораздо меньше пределов обнаружения. Методом подбора и с учётом критерия равенства  $\Sigma Kt$  и  $\Sigma An$  рассчитаны реальные значения  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  и  $K^+$  в пробах 11,1 и 11,2, составляющие примерно по 1/3 предела их обнаружения. В пробах слежавшегося снега 11,1 и 11,2 значения  $\Sigma Kt$  будут отличаться от значений  $\Sigma An$  на приемлемые 1–4%. В итоге при оценке мине-

рализации в пробах 11,3, 11,4, 10 за величины  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  и  $K^+$  приняты пределы обнаружения, а в пробах 11,1 и 11,2 – 1/3 этих пределов (см. табл. 1). Доля минерализации, пришедшаяся на сумму катионов только с неточным содержанием, составила 2–9% в пробах 11,3, 11,4, 10 и 14–17% в пробах 11,1 и 11,2. Рассчитывая минерализацию, катионы с содержанием, не превышающим пределы обнаружения, можно было не учитывать. При этом её значения были бы занижены на указанные проценты.

Пробы слежавшегося снега 11,1–11,4 соответствуют слоям снега, накопленным за определённые интервалы времени  $\Delta t$ . Значительный интерес вызывает изменение состава снега при его слеживании с момента выпадения свежего снега до момента отбора интегральных проб слежавшегося. Для этого необходимо оценить значения  $\Delta t$ . По данным для интегральных проб слежавшегося снега (10 и 11,1–11,4) к моменту их отбора выпало 139 и 125 мм осадков (см. табл. 1). По данным метеостанции НИС объём осадков к концу наблюдений составлял 127 мм. Однако, поскольку происходит испарение снега, реальный объём выпавших осадков должен быть больше. На ближайших метеостанциях, расположенных на входящем в архипелаг Северная Земля о. Голомянный и на о. Диксон вблизи пос. Диксон (см. рис. 1), испарение за осенне-зимний период может составлять 24 мм (Савченко, 2016). Несмотря на предполагаемое несоответствие, с учётом того, что наблюдения охватывали лишь более короткий период накопления снежного покрова, сопоставлен временной ход объёма выпавших осадков на метеостанции НИС и после-



**Рис. 3.** Временная изменчивость объёма выпавших осадков (а), удельной электропроводности (б), водородного показателя (в), общей кислотности (г), аммония (д), нитратов (е) и средние значения этих параметров (б–е) в снегу на мысе Баранова зимой 2018/19 г. Наименьшие и наибольшие средние за 2018 г. значения удельной электропроводности (б), водородного показателя (в), аммония (д) и нитрата (е) для осадков на российских станциях фонового мониторинга, входящих в систему Глобальной службы атмосферы Всемирной метеорологической организации (ГСА ВМО).

а: 1 – объём выпавших осадков на метеостанции НИС «Ледовая База «Мыс Баранова», толщины слоёв снега 11,1–11,4 соответствуют объёмам талой воды в послыйных пробах слежавшегося снега 11,1–11,4; б–е: 2 – параметры свежего снега; 3 – средние за октябрь 2018 г. – июнь 2019 г. значения параметров свежего снега; 4 – параметры интегральной по всей толщине снежного покрова пробы слежавшегося снега 10; 5 – параметры послыйно отобранных проб слежавшегося снега 11,4–11,1 (см. табл. 2, примечание); б и 7 – наименьшие и наибольшие средние за 2018 г. значения параметров для осадков на российских станциях фонового мониторинга системы ГСА ВМО

**Fig. 3.** Temporal variability of the precipitation volume (а), specific conductivity (б), pH value (в), titrated acidity (г), ammonium (д), nitrate (е) and the average values of these parameters (б–е) in the snow at Baranov Cape in the winter 2018/2019. The lowest and highest average annual (for 2018) specific electrical conductivity (б), pH value (в), ammonium (д) and nitrate (е) for precipitation at Russian background monitoring stations included in the Global Atmosphere Watch system of the World Meteorological Organization (WMO GAW).

а: 1 – the precipitation volume at the weather station «Cape Baranov» Ice base» the thickness of snow layers 11.1–11.4 correspond to the volume of melt water in layered samples of packed snow 11.1–11.4; б–е: 2 – fresh snow parameters; 3 – October 2018–June 2019 average fresh snow parameters; 4 – parameters of the packed snow sample 10 taken over the entire thickness of the snow cover; 5 – parameters of layer-by-layer taken packed snow samples 11.4–11.1 (see table 2, note); б and 7 – the lowest and highest average values of the precipitation parameters in 2018 at the Russian stations of background monitoring of the WMO GSA system

Таблица 3. Матрица парных корреляций для параметров свежего снега низкой плотности, отобранного в период образования снежного покрова зимой 2018/19 г. (о. Большевик, район НИС «Ледовая База «Мыс Баранова»)\*

	pH	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	κ	M	A	ρ	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	t
pH	<b>1,00</b>	–	–	–	–	–	–	–
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<b>-0,82</b>	<b>1,00</b>	–	–	–	–	–	–
κ	0,41	-0,38	<b>1,00</b>	–	–	–	–	–
M	0,57	-0,55	<b>0,97</b>	<b>1,00</b>	–	–	–	–
A	<b>-0,87</b>	<b>0,95</b>	-0,30	-0,49	<b>1,00</b>	–	–	–
ρ	0,43	-0,32	<b>0,71</b>	<b>0,75</b>	-0,25	<b>1,00</b>	–	–
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,21	0,12	0,23	0,20	0,04	0,31	<b>1,00</b>	–
t	<b>-0,71</b>	<b>0,69</b>	<b>-0,66</b>	<b>-0,79</b>	<b>0,64</b>	<b>-0,89</b>	-0,23	<b>1,00</b>

\*Для табл. 3 и 4: κ – удельная электропроводность, мкСм/см; M – минерализация, мг/л; A – общая кислотность, мэкв/л; ρ – плотность, г/см<sup>3</sup>; t – время выпадения свежего снега; жирным шрифтом выделены коэффициенты корреляции с уровнем значимости  $p < 0,05$  ( $n = 9$ ).

довательное накопление осадков в слоях снега, соответствующих пробам от 11,4 до 11,1. Такое сопоставление позволило оценить интервалы времени  $\Delta t$ , за которые сформировался каждый из этих слоёв (см. табл. 2, см. рис. 3).

На рис. 3, б–е представлен временной ход характеристик свежего снега на фоне средних значений этих характеристик для слоёв снега, накопленных за разные периоды  $\Delta t$ . С 15 октября по 15 ноября 2018 г. (сформировался слой 11,4) и с 14 февраля по 15 апреля 2019 г. (сформировался слой 11,2) в свежем снеге выполнено соответственно по пять и три измерения κ, pH, A, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Вычисленные средние за каждый из указанных периодов значения этих параметров сопоставлены с соответствующими величинами в слоях слежавшегося снега 11,4 и 11,2 (пробы 11,4 и 11,2). Сравнения показали, что при слёживании снега произошли снижения pH в слое 11,4 на 0,24 ед. и NO<sub>3</sub><sup>-</sup> в слое 11,2 на 21%, а NH<sub>4</sub><sup>+</sup> выросла на 32% в слоях 11,4 и 11,2. В свежем снеге содержание аммония менялось незначительно и составило в среднем  $0,65 \pm 0,10$  мкМ ( $n = 10$ ). Сравнение этого среднего с содержанием аммония во всей толще снежного покрова (в интегральной пробе слежавшегося снега 10) показывают, что при слёживании снега в нём происходило накопление NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (рост составил 2,8 раза). Объяснение полученного результата требует дополнительных исследований. Другие изменения химических параметров в процессе слёживания снега были незначительны.

С помощью  $\Delta t$  оценена минерализация каждой пробы свежего снега, отобранной в данном интервале времени  $\Delta t$ . Оценки M выполнены

умножением удельной электропроводности данной пробы свежего снега на рассчитанное значение M/κ для интегральной пробы слежавшегося снега, которая относится к тому же интервалу  $\Delta t$  (см. табл. 1, 2).

В табл. 3 и 4 представлены матрицы парных коэффициентов корреляции между концентрациями веществ в свежем снеге низкой плотности (пробы 1–9) и в слежавшемся снеге (пробы 11,1–11,4). Анализируя наиболее значимые связи, мы выявили основные закономерности и механизмы формирования химического состава снега.

Из табл. 3 видно, что большинство характеристик свежеснежавшегося снега хорошо коррелирует со временем его выпадения – существуют тенденции уменьшения электропроводности, минерализации, плотности, pH и, в то же время, роста общей кислотности и концентрации нитратов. Падение во времени κ и M обусловлено укрытием суши снегом (что снижает поставки литогенного и биогенного материала) и постепенным замерзанием морских вод (становление льда на акватории вокруг района наблюдений началось в конце октября и закончилось к середине февраля (Обзорные ледовые карты). Эти явления должны уменьшать концентрацию атмосферного аэрозоля и общее содержание в нём ионов. Значительное влияние морских солей на состав снега, выпавшего в первую половину наблюдений (пробы 11,4 и 11,3), подтверждается близостью ион-хлорных отношений в нижних слоях слежавшегося снега к соответствующим величинам для морской воды (Корж, 1991). Об уменьшении со временем влияния морской



Таблица 4. Матрица парных корреляций для параметров слежавшегося снега в послойных интегральных пробах, отобранных в конце периода образования снежного покрова (о. Большевик, район НИС «Ледовая База «Мыс Баранова», 2.06.2019 г.)\*

	pH	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	κ	M	A	ρ	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	h	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
pH	<b>1,00</b>	–	–	–	–	–	–	–	–	–
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<b>-0,98</b>	<b>1,00</b>	–	–	–	–	–	–	–	–
κ	0,25	-0,24	<b>1,00</b>	–	–	–	–	–	–	–
M	0,38	-0,41	<b>0,98</b>	<b>1,00</b>	–	–	–	–	–	–
A	<b>-1,00</b>	<b>0,99</b>	-0,26	-0,43	<b>1,00</b>	–	–	–	–	–
ρ	-0,67	0,50	0,01	-0,06	0,61	<b>1,00</b>	–	–	–	–
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0,77	<b>0,88</b>	0,04	-0,15	0,80	0,12	<b>1,00</b>	–	–	–
h	<b>0,92</b>	<b>-0,92</b>	0,59	0,77	<b>-0,93</b>	-0,47	-0,69	<b>1,00</b>	–	–
Cl <sup>-</sup>	0,37	-0,38	<b>0,99</b>	<b>1,00</b>	-0,39	0,98	-0,14	0,77	<b>1,00</b>	–
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,51	-0,48	<b>0,93</b>	<b>0,97</b>	-0,52	-0,24	-0,15	0,86	<b>0,97</b>	<b>1,00</b>

\*Жирным шрифтом выделены коэффициенты корреляции с уровнем значимости  $p < 0,05$  ( $n = 4$ ).

среды свидетельствует смена больших значений Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и особенно Cl<sup>-</sup> в этих нижних слоях на меньшие значения в двух верхних слоях (пробы 11,2 и 11,1). Для ионов Cl<sup>-</sup>, считающихся основным компонентом морской воды, указанное снижение составило 14 раз. До ледостава (середина февраля) минерализация слежавшегося снега на 82–85% представлена Cl<sup>-</sup> и Na<sup>+</sup>. После ледостава минерализация снега на 81–82% представлена Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и большее значение, очевидно, имеют вещества дальнего и сверхдальнего переноса. Именно в середине февраля примерно вдвое уменьшилась величина отношения M/κ в послойных пробах слежавшегося снега (см. табл. 2), что свидетельствует о смене основных факторов, влияющих на состав снежного покрова.

Сульфат-хлорное отношение в верхних слоях слежавшегося снега, сформировавшихся после ледостава (пробы 11,2 и 11,1), значительно превышало таковое для морских вод (см. табл. 2). Это – результат сильного влияния иного, нежели морская среда, источника сульфатов (вероятнее всего антропогенного). Вклад факторов, которые могут регулировать содержание сульфатов в снеге, обсуждается далее. Наблюдаемая тенденция уменьшения во времени плотности свежего снега (см. табл. 3) может быть связана с укрупнением снежинок, на кристаллическую структуру которых влияют ветер, температура и влажность воздуха. Наиболее существенно плотность уменьшилась с середины марта (см. табл. 1).

Временные тренды тесно связанных между собой величин A, pH и NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (см. табл. 3) обу-

словлены ростом в атмосфере содержания антропогенных кислотообразующих оксидов азота и серы. Предположено, что в зимний период скорость биохимических процессов во взаимодействии атмосферы–педосферы–морской среды минимальна, а количество сжигаемого топлива растёт и главная причина присутствия этих оксидов в атмосфере – человеческая деятельность. Антропогенные оксиды азота и серы переносятся на большие расстояния воздушным путём и трансформируются в нитраты и сульфаты. Загрязняющие вещества в Российский сектор Арктики поступают с Кольского п-ва, из Северной Европы, Норильска (наиболее близкого к о. Большевик) и ряда других районов средних широт, где расположены предприятия топливно-энергетического комплекса (Шевченко и др., 2009; Котова, Шевченко, 2014; Котова, 2018). Следствием роста содержания антропогенных нитратов и сульфатов в снеге стало понижение pH (водородный показатель) до pH < 5,5 и повышение общей кислотности до A > 0,001 мэкв/л (см. табл. 1, рис. 3, в–г). Чистые осадки, не содержащие антропогенных примесей и находящиеся в равновесии с атмосферой, имеют pH ≈ 5,6 (Свистов и др., 2010). Для проб с pH < 5,5 и A > 0,001 мэкв/л среднее мольное отношение NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/A = 0,58 ± 0,26 ( $n = 4$ ). Следовательно, ~60% общей кислотности свежего снега может быть обусловлено антропогенными оксидами азота, а ~40% (или несколько меньше, если предполагать наличие в снеге антропогенных органических кислот) – антропогенными оксидами серы. Здесь уже отмечалось возможное су-

ществование иного, нежели морская среда, источника сульфатов.

Наблюдаемая высокая изменчивость и временные тренды  $\rho$ , pH,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\kappa$  и  $A$  в свежее выпавшем снеге показывают, что интенсивность влияющих на его химический состав факторов на протяжении зимы существенно меняется. Июньский снег (проба 12) имеет самую высокую плотность (равную или даже превышающую плотность слежавшегося снега) и в то же время – самые низкие значения  $A$ ,  $M$ ,  $\text{NO}_3^-$  и  $\kappa$  (см. табл. 1). Резкое увеличение плотности свежего снега в начале июня связано с ростом температуры (см. рис. 2) и влажности воздуха, снижение величин его химических характеристик – с разбавлением атмосферной влагой. Минерализация последнего снега близка к абсолютному для фоновых осадков минимуму 0,3 мг/л, а величина pH = 5,62 совпала со значением pH для дистиллята, содержащего равновесное с атмосферой количество диоксида углерода (Свиствова и др., 2010). В корреляционную матрицу для послонных интегральных проб слежавшегося снега включены измеренные в них  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  (см. табл. 4). Эти параметры, а также  $M$  и  $\kappa$  связаны практически функционально.

В слежавшемся снеге в отличие от свежее выпавшего получена сильная корреляция между  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NH}_4^+$ . Оба эти параметра в целом уменьшались с падением общей кислотности и с ростом средней глубины слоя снега  $h$  (расстояние от поверхности снежного покрова до середины соответствующего слоя в пересчёте на талую воду). В свежем снеге аммоний не имел временного тренда, но со временем увеличивалась концентрация нитратов (см. табл. 3 и 4). Для слежавшегося снега характерна ещё одна группа взаимосвязанных параметров, включающая в себя pH,  $\text{NO}_3^-$ ,  $A$  и  $h$ . Чем ближе слой к поверхности, чем позже он сформировался, тем больше величины  $\text{NO}_3^-$  и  $A$ , но меньше pH. Эти зависимости соответствуют рассмотренным ранее взаимосвязям pH,  $\text{NO}_3^-$ ,  $A$  и времени выпадения  $t$  для свежего снега (см. табл. 3, 4). Во всех пробах слежавшегося снега pH < 5,6 и  $A \geq 0,001$  мэкв/л (см. табл. 1). Среднее для них отношение  $\text{NO}_3^-/A = 0,55 \pm 0,15$  ( $n = 4$ ), что хорошо согласуется с результатом для свежего снега.

Источники серы в снеге различны и их интенсивность меняется во времени. Далее рас-

сматривается воздействие морских и антропогенных факторов в разные периоды времени  $\Delta t$  на концентрацию сульфатов в послонных интегральных пробах, долю кислотности, обусловленную антропогенными оксидами серы и азота. Морские источники – собственно морская вода (Котова, Шевченко, 2014) и морские организмы, продуцирующие диметилсульфоксид, который окисляется до  $\text{SO}_3$  (Корж, 1987; Андруз и др., 1999), а также поверхность молодого льда. Выжимаемый на его тонкую поверхность рассол с солёностью, существенно выше морской, и иногда образующиеся ледяные цветы – важный источник морских солей, привносимых в атмосферу, а затем в снег (Domine, 2004; Kaleschke и др., 2004; Alvarez-Aviles и др., 2008). Высокая концентрация солей на поверхности арктического льда отмечена в работах (Недашковский, Шевцова, 2009; Недашковский и др., 2012). Соли, поступающие с поверхности морского льда, могут быть обеднены сульфатами и натрием, поскольку из рассола может выпадать в осадок мирабилит ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Этот механизм для прибрежных районов Антарктиды описан в (Wagenbach и др., 1998).

Антропогенная сера поставляется в атмосферу постоянно, но более интенсивно в отопительный сезон. Собственно морская вода и морские организмы значимы для химии исследуемого снега только в условиях ещё остающейся в октябре открытой морской поверхности. Образование молодого льда, а значит и выжимание на его поверхность рассола, и выпадение мирабилита начались только в конце октября и продолжались до середины февраля (Обзорные ледовые карты). Поэтому в слое снега 11,4 ион-хлорные отношения Na/Cl, Mg/Cl и  $\text{SO}_4/\text{Cl}$  наиболее близки (в сравнении с другими слоями) к таковым для морской воды. Однако содержание Na/Cl несколько снижено видимо из-за выпадения мирабилита, а  $\text{SO}_4/\text{Cl}$  – завышено, очевидно под влиянием биогенного (продуцирующих диметилсульфоксид морских организмов) и антропогенного факторов (см. табл. 2). Слой 11,4 наиболее сложен с точки зрения многообразия факторов влияния на содержание в снеге сульфатов.

Слой снега 11,3 формировался в условиях открытой молодым льдом морской поверхности с привнесёнными антропогенными сульфатами и

нитратами. В нём наблюдаются более низкие относительно «морских» значения  $\text{Na}/\text{Cl}$  и самые низкие значения  $\text{SO}_4/\text{Cl}$ , что связано с активным выпадением мирабилита. Доля общей кислотности, обусловленная нитратами, составляет  $\text{NO}_3^-/A \cdot 100\% = 50\%$ . Остальные  $\sim 50\%$  общей кислотности объяснены антропогенными сульфатами с концентрацией  $A/2 \approx 0,003$  мМ. Вычитая это значение из измеренной в пробе 11,3 величины  $\text{SO}_4^{2-} = 0,006$  мМ, установлено, что концентрация сульфатов, которые могут поступать с поверхности молодого льда, составляет  $0,006 - 0,003 \approx 0,003$  мМ. Она соответствует сульфат-хлорному отношению  $\sim 0,06$ , что в 2,4 раза меньше, чем в морских водах (см. табл. 2). Указанное занижение показывает влияние на состав снега в слое 11,3 не только привноса, но и неких механизмов убыли сульфатов. По сведениям об ионном составе аэрозоля, снега и льда на побережье Антарктиды, атомное отношение сульфатов к хлоридам может быть меньше, чем в морской воде в 3–5 раз, что объясняется выпадением мирабилита (Wagenbach, 1998). Во фрагментах ледяных цветов, которые считаются одним из источников морского аэрозоля в Арктике в зимний сезон, отношение сульфатов к хлоридам может быть примерно в 3 раза меньше, чем в морской воде (Meinrat, 1982). Поскольку приведённые литературные оценки удовлетворительно совпадают с оценкой данной работы ( $\sim 2,4$  раза меньше), можно считать влияние поступающего со льда морского аэрозоля на содержание сульфатов и натрия в снеге в период образования молодого льда вполне вероятным.

С середины февраля на акватории вокруг о. Большевик установился лёд (Обзорные ледовые карты). Собственно морские аэрозоли могли влиять на состав снега в этот период только в результате атмосферного переноса. Установлено, что доля сульфатов в слоях 11,2 и 11,1 не превышала 13% (расчёт сделан по содержанию хлора и сульфат-хлорному отношению для морской воды в пробах 11,2 и 11,1). Поэтому наблюдаемое в слоях 11,2 и 11,1 увеличение на целый порядок значений  $\text{SO}_4/\text{Cl}$  относительно таковых в нижних слоях 11,4 и 11,3 связано с антропогенными сульфатами (см. табл. 2). Считая, что на содержание сульфатов в слоях 11,2 и 11,1 существенно влиял лишь антропогенный фактор, оценена доля общей кислотности, обусловлен-

ная им в расчёте на концентрацию бисульфат-иона  $\text{HSO}_4^-$ :  $\text{HSO}_4^-/A \cdot 100\%$ . В слое 11,2 эта доля составила 54%, в слое 11,1 – 36% и в среднем для обоих слоёв – 43%. Доля в 43% получена, исходя из величин  $\text{HSO}_4^- = 3,4$  мкэкв/л и  $A = 8,1$  мкэкв/л, которые рассчитаны как средневзвешенные для суммарной толщины обоих слоёв снега  $H$  (см. табл. 1). Доля общей кислотности  $\text{NO}_3^-/A \cdot 100\%$ , связанная с антропогенными окислами азота, в слое 11,2 составила 46%, в слое 11,1 – 48% и в среднем для обоих слоёв – 47%. Эти оценки показывают, что повышенная кислотность снега в период ледостава практически полностью обеспечивается в равных долях антропогенными оксидами азота и серы.

Арктика особенно уязвима к загрязнению (Шевченко и др., 2009). Приведённые расчёты показывают антропогенное влияние на химический состав снега (по крайней мере, на содержание сульфатов и нитратов, pH и общую кислотность). Сравнение данных табл. 1, 2 с принятыми для атмосферных осадков критериями для  $\text{NO}_3^-$  ( $\leq 1$  мг/л),  $\kappa$  ( $\leq 30$  мкСм/см), pH ( $5,0 - 5,5 \leq \text{pH} \leq 6,5 - 7,0$ ),  $\text{NH}_4^+$  ( $\leq 0,5$  мг/л),  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\leq 1$  мг/л) и  $M$  ( $\leq 15$  мг/л) (Свистов и др., 2010) показало, что о. Большевик следует считать зоной экологической нормы, где нежелательные изменения флоры и фауны отсутствуют или невелики. Наличие трёх проб снега с величиной pH немного меньшей, чем 5,0, не даёт веских оснований причислять его к зоне с более негативной экологической оценкой.

Интересно сопоставить химический состав снега на о. Большевик и осадков на фоновых российских станциях, входящих в систему Глобальной службы атмосферы Всемирной метеорологической организации. Сравнены средние за снежный период 2018/19 г. характеристики слежавшегося (интегральная проба 10) и свежеснежавшегося (интегральная проба 10) и свежеснежавшегося (интегральная проба 10) и свежеснежавшегося (интегральная проба 10) с соответствующими средними значениями для осадков на 11 станциях фонового мониторинга за 2018 г. (Першина и др., 2019). В сравнении с фоновыми осадками (где средневзвешенные за 2018 г. значения  $\text{NH}_4^+$  составили 9,4–54,3 мкМ,  $n = 11$ ) слежавшийся (проба 10) и особенно свежий снег значительно обеднены аммонием: в 5–29 и 14–83 раз соответственно. В то же время средние за весь период выпадения снега значения  $\text{NO}_3^-$  в слежавшемся и в свежем снеге занижены соответственно лишь

в 2–6 и 4–17 раза относительно средневзвешенных за 2018 г. значений  $\text{NO}_3^-$  в фоновых осадках (7,3–28,5 мкМ,  $n = 10$ , кроме станции Тикси (см. рис. 1). В сравнении со средневзвешенным значением  $\text{NO}_3^- = 2,4$  мкМ в осадках Тикси средние значения  $\text{NO}_3^-$  в исследованном свежем и слежавшемся снеге были сопоставимы. В отличие от осадков на российских станциях фонового мониторинга, в исследованном снеге основной формой азота были нитраты. Среднее для всех проб молярное отношение  $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$  составило  $2,3 \pm 1,7$  ( $n = 15$ ). Превышение концентраций нитратов относительно концентраций аммония – характерная черта снежного покрова на о. Большевик (см. рис. 3, д, е; табл. 1, 2).

Среднегодовые значения удельной электропроводности в осадках 11 российских фоновых станций укладывались в интервал 11,7–27,9 мкСм/см. В интегральной пробе 10 величина  $\kappa$  практически совпадала с нижней границей этого интервала, а среднее значение  $\kappa$  для свежего снега было ещё меньше –  $9 \pm 6$  мкСм/см ( $n = 10$ ). В среднем электропроводность исследованного снега была ниже, чем в осадках фоновых станций (см. табл. 1; рис. 3, б). Средневзвешенное за 2018 г. содержание сульфатов в осадках фоновых станций (1,0–4,9 мг/л) в 2–10 раз превышало их содержание в интегральной пробе 10 (см. табл. 2). Средневзвешенная минерализация осадков на российских фоновых станциях менялась от 3,9 до 11,4 мг/л. Она превышала среднюю за весь снежный период величину  $M$  слежавшегося снега (интегральная проба 10) и была в основном выше средней минерализации в пробах свежеснежавшегося снега  $5,1 \pm 2,4$  мг/л ( $n = 5$ ), отобранных до ледостава в середине февраля, и существенно выше средней минерализации для проб свежего снега  $0,8 \pm 0,5$  мг/л ( $n = 5$ ), отобранных после становления льда.

В сравнении с осадками фоновых станций в 2018 г., средние значения рН которых менялись от 5,3 до 6,3 (Першина и др., 2019), исследуемый снег был более кислым. Средняя величина рН слежавшегося снега составила 4,97 (проба 10), свежеснежавшегося –  $5,3 \pm 0,3$  ( $n = 10$ ) (см. рис. 3, в).

Сравнили средний за период накопления химический состав снежного покрова на о. Большевик (см. табл. 1, 2) и на о. Голомянный (Котова и др., 2021). Значения  $\kappa$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,

$\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в интегральной пробе слежавшегося снега 10 оказались близки к минимальным за 2005–2019 гг. значениям этих параметров в интегральных пробах с о. Голомянный. В то же время величина рН = 4,97 для пробы 10 существенно ниже минимума в интервале средних значений рН =  $5,87 \div 7,19$  для снежного покрова на о. Голомянный. Учитывая высокую межгодовую изменчивость химических характеристик снежного покрова на островах Арктики (Котова и др., 2021), можно полагать, что их значения на о. Большевик в иные годы наблюдений могут быть существенно другими.

### Заключение

Приведём основные особенности химического состава снежного покрова на о. Большевик (Северная Земля) в период накопления снега зимой 2018/19 г.

1. Удельная электропроводность, рН, общая кислотность, минерализация, содержание нитратов и аммония в снеге находились в интервалах 1,5–21,5 мкСм/см, 4,88–5,90, – 0,010–0,014 мэкв/л, 0,2–8,6 мг/л, 0,17–5,29 мкМ и 0,50–2,63 мкМ соответственно. Концентрации нитритов, фосфатов и силикатов сопоставимы с погрешностью определения. Содержания калия, кальция, натрия и магния в слежавшемся снеге не превышали пределов обнаружения.

2. Все значимо меняющиеся параметры свежеснежавшегося снега, кроме аммония, проявляли высокую временную изменчивость. Содержание аммония в свежем снеге менялось незначительно, составив в среднем,  $0,7 \pm 0,1$  мкМ ( $n = 10$ ).

3. Для свежеснежавшегося снега с октября (начало образования снежного покрова) по май наблюдались тенденции роста содержания нитратов и общей кислотности и падения рН, плотности, минерализации и электропроводности. Однако в июне, в начале таяния, выпал снег высокой плотности и с самыми низкими за весь период наблюдений величинами нитратов и общей кислотности, электропроводности и минерализации.

4. Химический состав исследованного снега соответствовал зоне экологической нормы. По сравнению с осадками в 2018 г. на российских станциях фонового мониторинга, входящих в



систему Глобальной службы атмосферы Всемирной метеорологической организации, снег с низкой электропроводностью, был более кислым, в целом менее минерализован, обеднён сульфатами, аммонийным азотом и нитратами. Если сравнивать со снежным покровом на о. Голомянный в 2005–2019 гг., то снег о. Большевик обеднён основными ионами и более кислый.

5. Как для свежего, так и для слежавшегося снега характерны тесные корреляционные связи между общей кислотностью, рН и нитратами. Повышение общей кислотности снега до более чем нулевого значения (0,001–0,014 мэкв/л) с ноября 2018 по июнь 2019 г. (в периоды образования молодого льда на акватории вокруг о. Большевик и затем ледостава) примерно в равных долях могло обеспечиваться антропогенными оксидами азота и серы.

6. Для слежавшегося снега выявлены тенденции уменьшения с глубиной его залегания нитратов и общей кислотности, роста рН, а также положительная корреляция между нитратами и аммонием, не характерная для свежего снега. В слежавшемся снеге накапливался аммоний. Его среднее (за весь период накопления снежного покрова) содержание было в 2,8 раза выше, чем в свежем снеге.

**Благодарности.** Работа выполнена в рамках плановой научной тематики ФГБУ «АНИИ» по теме 1.5.3.3 Целевой научно-технической программы Росгидромета.

**Acknowledgments.** This work was carried out as a part of the AARI planned scientific topic under the project 1.5.3.3 of the Targeted Scientific and Technical Program of Roshydromet.

## Литература

- Андруз Дж., Бримблекумб П., Джикиелз Т., Лисс П. Введение в химию окружающей среды / Пер. с англ. / Ред. Г.А. Заварзина. М.: Мир, 1999. 271 с.
- Богородский П.В., Макштас А.П., Кустов В.Ю., Мовчан В.В. Динамика сезонного таяния вечной мерзлоты в районе Ледовой базы «Мыс Баранова» (остров Большевик, архипелаг Северная Земля) // Проблемы Арктики и Антарктики. 2018. Т. 64. № 1. С. 16–30. doi: 10.30758/0555-2648-2018-64-1-16-30.
- Ветров В.А., Кузовкин В.В., Манзон Д.А. Кислотность атмосферных осадков и атмосферные выпадения серы и азота в Арктической зоне Российской Федерации по данным мониторинга химического состава снежного покрова // Арктика: экология и экономика. 2014. № 3 (15). С. 46–51.
- Дерффельд К. Статистика в аналитической химии / Перевод с нем. Ред. Ю.П. Адлера. М.: Мир, 1994. 268 с.
- Корж В.Д. Закономерность фракционирования химических элементов в процессе их выноса из океана в атмосферу // Доклады АН СССР. 1987. Т. 292. № 4. С. 822–827.
- Корж В.Д. Геохимия элементного состава гидросферы. М.: Наука, 1991. 243 с.
- Котова Е.И. Сульфаты в осадках и снеге побережья Таймырского полуострова // Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. 2018. Т. XXIX. № 1. С. 65–72. doi: 10.21513/0207-2564-2018-1-65-72.
- Котова Е.И., Василевич И.И., Ромашова К.В., Красавина А.С. Состав снежного покрова островов Ба-

## References

- Andruz Dzh., Brimblekumb P., Dzhikelz T., Liss P. *Vvedenie v khimiyu okruzhayushchei sredy*. Introduction to environmental chemistry. Translation from English. Ed. G.A. Zavarzina. Moscow: Mir, 1999: 271 p. [In Russian].
- Bogorodskiy P.V., Makshtas A.P., Kustov V.Yu., Movchan V.V. The dynamics of seasonal thawing of permafrost in the region of the Ice Base «Mys Baranova» (Bolshevik Island, Severnaya Zemlya Archipelago). *Problemy Arktiki i Antarktiki*. Arctic and Antarctic Research. 2018, 64 (1): 16–30. doi: 10.30758/0555-2648-2018-64-1-16-30. [In Russian].
- Vetrov V.A., Kuzovkin V.V., Manzon D.A. Acidity of atmospheric precipitation and atmospheric precipitation fallout of sulfur and nitrogen in the Arctic zone of the Russian Federation according to the monitoring of the chemical composition of snow cover. *Arktika: ekologiya i ekonomika*. Arctic: Ecology and Economics. 2014, 3 (15): 46–51. [In Russian].
- Derffel'd K. *Statistika v analiticheskoi khimii*. Analytical chemistry statistics. Translation from German. Ed. Yu.P. Adler. Moscow: Mir, 1994: 268 p. [In Russian].
- Korzh V.D. Regularity of the chemical elements fractionation in the process of their carrying out from the ocean into the atmosphere. *Doklady Akademii Nauk SSSR*. Reports of the Academy of Sciences. 1987, 292 (4): 822–827. [In Russian].
- Korzh V.D. *Geokhimiya elementnogo sostava gidrosfery*. Geochemistry of the hydrosphere elemental composition. Moscow: Nauka, 1991: 243 p. [In Russian].
- Kotova E.I. Sulphates in precipitation and snow of Taimyr Peninsula coast. *Problemy ekologicheskogo monitoringa i modelirovaniya ekosistem*. Problems of ecological monitoring and ecosystem modeling. 2018, XXIX (1): 65–72. doi: 10.21513/0207-2564-2018-1-65-72. [In Russian].

- ренцева и Карского морей // Российская Арктика. 2021. № 15. С. 17–27.
- Котова Е.И., Шевченко В.П. Влияние дальнего атмосферного переноса на формирование ионного состава атмосферных осадков и снежного покрова прибрежной зоны западного сектора российской Арктики // *Фундаментальные исследования*. 2014. № 12–11. С. 2378–2382.
- Недашковский А.П., Добротина Е.Д., Румянцев А.Л. Химический состав ледяных цветов, наблюдавшихся во время дрейфа станции СП-35 // *Проблемы Арктики и Антарктики*. 2012. Т. 91. № 1. С. 60–66.
- Недашковский А.П., Шевцова М.Г. Общий неорганический углерод в морском льду // *Океанология*. 2010. Т. 50. № 6. С. 910–917.
- Обзорные ледовые карты СЛО // *Электронный ресурс*. <http://old.aari.ru/main.php?lg=0&id=94> (Дата обращения: 28.06.2022).
- Першина Н.А., Полищук А.И., Павлова М.Т., Семенец Е.С. Ионный состав атмосферных осадков на российских станциях, входящих в систему Глобальной Службы Атмосферы ВМО. Обзор состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации за 2018 г. М.: Росгидромет, 2019. С. 47–51.
- Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Ч. I / Ред. Л.В. Боева. Ростов-на-Дону: НОК, 2009. 1044 с.
- Савченко А.Ф. Испарение с поверхности снежного покрова за период его залегания на Азиатской территории России. 2016 // *Электронный ресурс*. [http://elib.rshu.ru/files\\_books/pdf/rid\\_aaae-969a98e549d18ed5002ddb752f12.pdf](http://elib.rshu.ru/files_books/pdf/rid_aaae-969a98e549d18ed5002ddb752f12.pdf). Дата обращения: 28.06.2022.
- Свистов П.Ф., Полищук А.И., Першина Н.А. Качественная оценка загрязнения окружающей среды (по данным о химическом составе атмосферных осадков) // *Труды ГГО им. А.И. Воейкова*. 2010. Вып. 2. С. 4–17.
- Третьяков М.В., Голованов О.Ф., Григорьева В.А., Ромашова К.В. Максимальные снеготопы на водосборе залива Грэн-фьорд. Современное состояние природной среды архипелага Шпицберген. / Ред. Л.М. Саватиюгин. СПб: ААНИИ, 2020. С. 183–190.
- Шевченко В.П., Виноградова А.А., Лисицын А.П., Новигатский А.Н., Горюнова Н.В. Атмосферные аэрозоли как источник осадочного вещества и загрязнений в Северном Ледовитом океане. Система моря Лаптевых и прилегающих морей Арктики: современное состояние и история развития. М.: Изд-во МГУ, 2009. С. 150–172.
- Электронный архив ААНИИ срочных метеорологических и аэрологических наблюдений научно-ис-
- Kotova E.I., Vasilevich I.I., Romashova K.V., Krasavina A.S. Chemical composition of snow cover of the Barents and Kara seas islands. *Rossiiskaya Arktika*. Russian Arctic. 2021, 15: 17–27. [In Russian].
- Kotova E.I., Shevchenko V.P. Influence of long-range atmospheric transport on formation of ionic composition of atmospheric precipitation and snow cover in coastal zone of western Russian Arctic. *Fundamental'nye issledovaniya*. Fundamental research. 2014, 12 (11): 2378–2382. [In Russian].
- Nedashkovskii A.P., Dobrotina E.D., Rumiantsev A.L. Chemical composition of frost flowers on the drifting station «North pole-35». *Problemy Arktiki i Antarktiki*. Arctic and Antarctic Research. 2012, 91 (1): 60–66. [In Russian].
- Nedashkovskii A.P., Shvetsova M.G. Total Inorganic Carbon in Sea Ice. *Okeanologiya*. Oceanology. 2010, 50 (6): 910–917. [In Russian].
- Overview ice maps of the Arctic Ocean. Retrieved from: <http://old.aari.ru/main.php?lg=0&id=94> (Last access: 28 June 2022). [In Russian].
- Pershina N.A., Polishchuk A.I., Pavlova M.T., Semenets E.S. Ionnyi sostav atmosferynykh osadkov na rossiiskikh stantsiyakh, vkhodyashchikh v sistemu Global'noi Sluzhby Atmosfery VMO. *Obzor sostoianiya i zagriazneniya okruzhaiushchei sredy v Rossiiskoi Federatsii za 2018 g.* Ionic composition of atmospheric precipitation at Russian stations of the Global Atmosphere Watch of WMO. Review of the state and pollution of the environment in the Russian Federation for 2018. Moscow: Federal Service of Russia on Hydrometeorology and Monitoring of the Environment, 2019: 47–51. [In Russian].
- Rukovodstvo po khimicheskomu analizu poverkhnostnykh vod sushi. *Chast' I*. Manual for the chemical analysis of land surface waters. Pt. 1. Ed. L.V. Boeva. Rostov-on-Don: NOK, 2009: 1044 p. [In Russian].
- Savchenko A.F. Evaporation from the surface of the snow cover during the period of its occurrence in the Asian territory of Russia. 2016. Retrieved from: [http://elib.rshu.ru/files\\_books/pdf/rid\\_aaae-969a98e549d18ed5002ddb752f12.pdf](http://elib.rshu.ru/files_books/pdf/rid_aaae-969a98e549d18ed5002ddb752f12.pdf) (Last access: 28 June 2022). [In Russian].
- Svistov P.F., Polishchuk A.I., Pershina N.A. Qualitative assessment of environmental pollution (according to data on the chemical composition of atmospheric precipitation). *Trudy GGO im. A.I. Voeikova*. Proc. of Voeikov Main Geophysical Observatory. 2010, 2: 4–17. [In Russian].
- Tret'iakov M.V., Golovanov O.F., Grigor'eva V.A., Romashova K.V. *Maksimal'nye snegozapasy na vodobore zaliva Gren-fjord. Sovremennoe sostoyanie prirodnoi sredy arhipelaga Shpitsbergen*. Maximum snow reserves in the Gren Fjord Bay catchment area. The current state of the natural environment of the Svalbard Archipelago. Ed. L.M. Savatiugina. St. Petersburg: Arctic and Antarctic Research Institute, 2020: 183–190. [In Russian].
- Shevchenko V.P., Vinogradova A.A., Lisitsyn A.P., Novigatskii A.N., Goriunova N.V. *Atmosfernye aerzoli kak istochnik osadochnogo veshchestva i zagriaznenii v Severnom Ledovitom okeane. Sistema morya Laptevykh i priliegaiushchikh morei Arktiki: sovremennoe sostoyanie i istoriya razvitiya*. Atmospheric aerosols as the source of the

- следователского стационара «Ледовая база «Мыс Баранова» за 2013–2020 гг. // Электронный ресурс. <http://old.aari.ru/main.php?lg=0&id=405>. Дата обращения: 15.07.2022.
- Alvarez-Aviles L., Simpson W.R., Douglas T.A., Sturm M., Perovich D., Domine F.* Frost flower chemical composition during growth and its implications вовлечение for aerosol production and bromine activation // *Journ. of Geophys. Research.* 2008. V. 113. P. D21304. doi: 10.1029/2008JD010277.
- Domine F., Sparapani R., Ianniello A., Beine H.J.* The origin of sea salt in snow on Arctic sea ice and in coastal regions // *Atmos. Chem. Phys.* 2004. V. 4. P. 2259–2271. doi: 10.5194/acp-4-2259-2004.
- Kaleschke L., Richter A., Burrows J., Afe O., Heygster G., Notholt J., Rankin A.M., Roscoe H.K., Hollwedel J., Wagner T., Jacobi H.-W.* Frost flowers on sea ice as a source of sea salt and their influence on tropospheric halogen chemistry // *Geophys. Research Letters.* 2004. № 31. L16114 p. doi: 10.1029/2004GL020655.
- Meinrat O. Andreae.* Marine aerosol chemistry at Cape Grim, Tasmania, and Townsville, Queensland // *Journ. of Geophys. Research: Oceans.* 1982. V. 87. № C11. P. 8875–8885.
- Wagenbach D., Ducroz F., Mulvaney R., Keck L., Legrand M., Hall J.S., Wolff E.W.* Sea-salt aerosol in coastal Antarctic regions // *Journ. of Geophys. Research.* 1998. V. 103. № D9. P. 10961–10974. doi: 10.1029/97JD01804.
- sedimentary matter and pollution in the Arctic Ocean. System of the Laptev Sea and the Adjacent Arctic Seas: Modern and Past Environments. Moscow: Moscow University Press, 2009: 150–172. [In Russian].
- Electronic archive of data of urgent meteorological observations for the period 2013–2021 from the research station «Cape Baranov» Ice base». Retrieved from: <http://old.aari.ru/main.php?lg=0&id=405> (Last access: 15 July 2022). [In Russian].
- Alvarez-Aviles L., Simpson W.R., Douglas T.A., Sturm M., Perovich D., Domine F.* Frost flower chemical composition during growth and its implications вовлечение for aerosol production and bromine activation. *Journ. of Geophys. Research.* 2008, 113: D21304. doi: 10.1029/2008JD010277.
- Domine F., Sparapani R., Ianniello A., Beine H.J.* The origin of sea salt in snow on Arctic sea ice and in coastal regions. *Atmos. Chem. Phys.* 2004, 4: 2259–2271. doi: 10.5194/acp-4-2259-2004.
- Kaleschke L., Richter A., Burrows J., Afe O., Heygster G., Notholt J., Rankin A.M., Roscoe H.K., Hollwedel J., Wagner T., Jacobi H.-W.* Frost flowers on sea ice as a source of sea salt and their influence on tropospheric halogen chemistry. *Geophys. Research Letters.* 2004, 31: L16114. doi: 10.1029/2004GL020655.
- Meinrat O. Andreae.* Marine aerosol chemistry at Cape Grim, Tasmania, and Townsville, Queensland. *Journ. of Geophys. Research: Oceans.* 1982, 87 (C11): 8875–8885.
- Wagenbach D., Ducroz F., Mulvaney R., Keck L., Legrand M., Hall J.S., Wolff E.W.* Sea-salt aerosol in coastal Antarctic regions. *Journ. of Geophys. Research.* 1998, 103 (D9): 10961–10974. doi: 10.1029/97JD01804.