

УДК 550.47:556.54

И.А. Немировская<sup>1</sup>, А.В.Полякова<sup>2</sup>, А.М.Титова<sup>3</sup>

## МЕЖГОДОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СНЕЖНО-ЛЕДЯНОМ ПОКРОВЕ ПЕРИФЕРИИ КАНДАЛАКШСКОГО ЗАЛИВА БЕЛОГО МОРЯ

Представлены результаты исследований (начало февраля 2010, 2012 и 2015 гг.) органических веществ: органического углерода, липидов и углеводородов в сопоставлении с содержанием взвешенного вещества в снежно-ледяном покрове губы Ругозерской, в районе биологической станции МГУ (ББС) – периферии Кандалакшского залива Белого моря. Показано, что различия в накоплении изучаемых соединений зависят от физических условий формирования снега и льда и биогеохимических процессов, происходящих на границах снег–лед и лед–вода. В снеге содержание органических веществ в феврале оставалось близким в разные годы исследования и не превышало 34 мкг/л, так как в начале зимы деятельность ББС практически не сказывалась на загрязнении снежного покрова. В то же время во взвеси снега наряду с минеральными частицами, диатомовыми водорослями и спорами растений обнаружены сферы сгорания. Доминирование в снеге в составе полиаренов пирена указывает на поступление из атмосферы продуктов пиролиза органического сырья, количество которых увеличивается с февраля по март.

Во льду в зависимости от условий льдообразования, концентрация изучаемых веществ происходит в разных частях керна. В верхней части льда, как и в снеге, минеральная часть преобладала над биологической. Видовое разнообразие водорослей последовательно увеличивалось от снега к нижней части льда. К марту аккумуляция органических веществ происходила в нижних слоях льдов из-за активных биогеохимических процессов на границе лед–вода. Проведено сопоставление полученных данных с результатами изучения органических веществ в снеге и льдах в других районах Белого моря и в фоновых районах Арктики и Антарктики.

*Ключевые слова:* Белое море, снег, лед, взвесь, органическое вещество, алифатические и полициклические ароматические углеводороды.

**Введение.** Исследование снежно-ледяного покрова Арктики до последнего времени ограничивалось в основном интересами ледокольного флота и судоходства [Лисицын, 2001]. Геохимические исследования льдов пока находятся в самой начальной стадии [Агатова с соавт., 2012; Кодина с соавт., 2001; Лисицын с соавт., 2013; Немировская, Кравчишина, 2015; Faksness, 2010]. В то же время была установлена большая роль ледовых экосистем в процессах образования органического вещества (ОВ) в снежно-ледяном покрове Северного Ледовитого океана, Белого моря и в прибрежных водах Антарктики [Агатова с соавт., 2012; Кодина с соавт., 2001; Лисицын с соавт., 2013; Сажин, Ратькова, 2012; Melnikov, 1998].

По классификации Н.Н. Зубова, Белое море относится к замерзающим морям большой ледовитости [Зубов, 1944]. Ледяной покров в море формируется под воздействием трех основных процессов: 1 – образования и нарастания льда при охлаждении морской воды ниже температуры замерзания; 2 – движения льдов под воздействием ветра и течений; 3 – таяния ледяного покрова [Лисицын, 2001]. Развитие ледяного покрова в Белом море отличается большой пространственной и временной изменчи-

востью [Думанская, 2004; Пантюлин, 2012]. Большая площадь поверхности делает лед эффективной ловушкой для переносимых воздухом соединений и из воды во время ледостава [Немировская, 2013]. В прибрежной зоне лед может захватывать осадочный материал эрозии берегов, речного стока и донных отложений.

Для определения содержания и состава ОВ – взвешенного органического углерода, липидов, углеводородов (УВ) и взвеси было проведено их изучение в снежно-ледяном покрове периферии Кандалакшского залива (район Беломорской биологической станции МГУ имени Н.А. Перцова – ББС, губа Ругозерская) (рис. 1) в сравнении с устьем Северной Двины и другими высокоширотными акваториями.

Исследование ОВ в высокоширотных акваториях интересно с нескольких точек зрения. Во-первых, даже при низких температурах в морской среде образуется автохтонное ОВ, синтезируемое, главным образом, фитопланктоном [Gutt et al., 2010; Horner et al., 1992; Melnikov, 1998]. Во-вторых, снег и лед содержат ОВ, имеющее терригенное происхождение и поступающее с эоловой взвесью [Немировская, 2013; Немировская, Кравчишина, 2015].

<sup>1</sup> Институт океанологии имени П.П. Ширшова РАН, заведующая лабораторией, докт. геол.-минерал. н.; e-mail: nemir@ocean.ru

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, географический факультет, кафедра океанологии, доцент, канд. геогр. н.; e-mail: anpol@mail.ru

<sup>3</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, географический факультет, кафедра океанологии, студентка, e-mail: ZDESSSS@yandex.ru

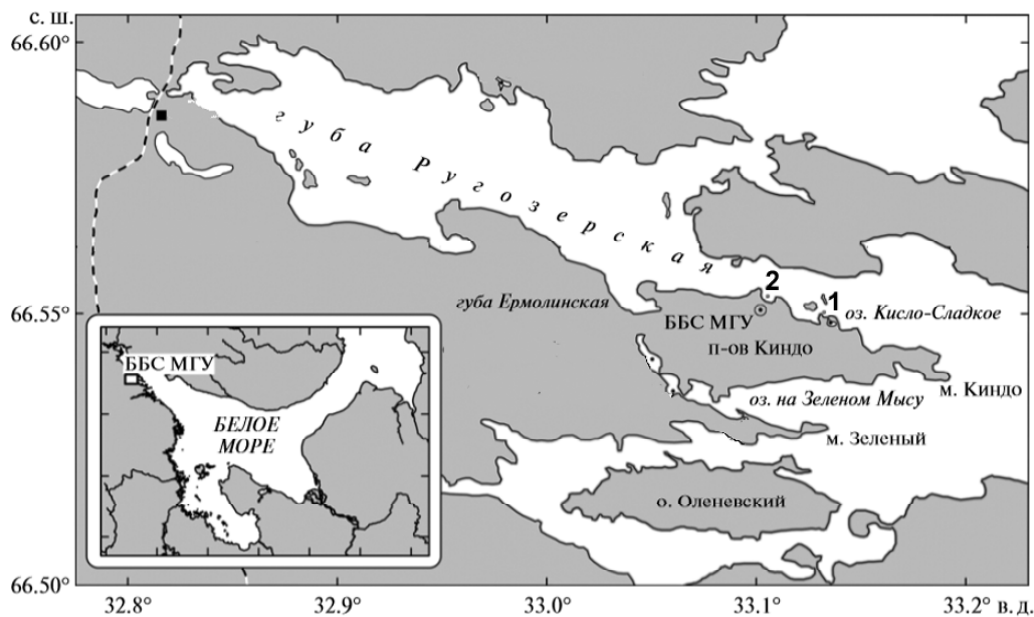


Рис. 1. Схема отбора проб в губе Ругозерской (ББС МГУ) Кандалакшского залива (1 – оз. Кисло-Сладкое, 2 – пирс ББС). На врезке расположение ББС в Белом море (ст. 1)

Fig. 1. The scheme of sampling in the Rugozerskaya Guba (the MSU BBS) of the Kandalaksha Bay (1 – the Kiso-Sladkoe Lake, 2 – the BBS pier). The inset map shows the location of the BBS on the White Sea coast (st. 1)

Изучение этих соединений позволяет выявить источник их поступления в результате атмосферного переноса [Шевченко с соавт., 2012; Hogner et al., 1992]. Кроме того, интерес к исследованию УВ в значительной степени обусловлен нефтяным загрязнением морских акваторий, так как на их долю приходится до 95% нефти и нефтепродуктов [Руководство ..., 1993]. По расчетным оценкам [АМАР, 2007; Brandvik et al., 2010; Fingas, Hollebone, 2003], 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 аккумулированная во льдах нефть практически не подвергается трансформации, и поэтому при таянии и ломке льдин она почти полностью переходит в воду [Измайлов, 1999; Bobra, Fingas, 1986; Fingas, Hollebone, 2003; Petroleum ..., 1985].

Территория ББС относится к зоне повышенного увлажнения и характеризуется продолжительной, относительно теплой зимой, длящейся приблизительно 4–4,5 месяца – с середины ноября по март. Первый снег обычно выпадает в середине октября. Снежный покров существует 170–190 дней в году, высота его составляет 40–50 см, достигая максимума в марте. Осадков выпадает здесь около 450–550 мм в год, колебания от года к году часто составляют большие величины, но не превышают 650 мм. В течение года преобладают ветры юго-западного и западного направлений, захватывающие аэрозоли из Европы [Шевченко с соавт., 2012].

**Материалы и методы исследований.** Во время исследований пробы отбирали в снежно-ледяном покрове в районе пирса ББС и на озере Кисло-Сладком (рис. 1). Все оборудование для сбора и таяния снега и льда (скребки, мешки, полиэтиленовые фла-

ги и баки) были предварительно тщательно протерты кашицей из пищевой соды для удаления жировых загрязнений с поверхности полиэтиленовой посуды. Затем посуда была ополоснута разбавленным раствором соляной кислоты для удаления металлических загрязнений и потом промыта несколько раз дистиллированной водой. При отборе проб также соблюдали меры по предотвращению загрязнения. Снег собирали с поверхности льда пластиковым совком (в 2015 г. снег на льду в районе пирса отсутствовал). Пробы льда отбирали с помощью ручного кольцевого бура ( $d=14,5$  см). Лед распиливали на части с помощью титановой пилы, учитывая его строение, и помещали в специальные баки для таяния. Для получения необходимого количества талой воды одновременно растапливали 5–8 кернов. Время плавления кернов – 2–2,5 суток.

Взвесь выделяли из воды методом мембранной фильтрации на предварительно отмытые (4% особо чистой соляной кислотой) поликарбонатные ядерные фильтры (диаметр пор 0,45 мкм) под вакуумом 0,4 атм. и определяли концентрацию гравиметрически. Для определения концентраций ОВ, взвесь выделяли фильтрацией из воды под вакуумом 0,2 атм. на предварительно прокаленные при  $t=450^\circ\text{C}$  стекловолоконные фильтры GF/F фирмы Whatman (эффективный размер пор 0,7–1,2 мкм). Липиды (суммарная фракция) экстрагировали из подсушенных на воздухе фильтров метилхлоридом на ультразвуковой бане «Сапфир» при  $30^\circ\text{C}$ .

УВ из липидной фракции выделяли с помощью колоночной хроматографии на силикале гексаном. Концентрацию липидов (до колоночной хроматографии) и УВ (после колоночной хроматографии) определяли ИК-методом на приборе IR-435, фирмы Shimadzu. В качестве стандарта использовали смесь

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

Район/ год исследования	Объект	Интервал	Район/ год исследования	Объект	Интервал
Губа Ругозерская 2010 г., февраль	Снег	8–20	Устье Северный Двины, 2007 г., март	Снег	83–583
	Лед, верх	23–38		Лед, верх	50–300
	Лед, низ	17–18		Лед, низ	78–420
	Подледная вода	25–32		Подледная вод	130–249
Губа Ругозерская 2012 г., февраль	Снег	23–34	Устье Северный Двины, 2008 г., февраль	Снег	5–83
	Лед, верх	18–69		Лед, верх	2–39
	Лед, низ	33–80		Лед, низ	3–40
	Подледная вода	19–25		Подледная вода	0–17
Губа Ругозерская 2015 г., февраль	Снег	15	Устье Северный Двины, 2015 г., март	Снег	27–616
	Лед, верх	17–33		Лед, верх	46–55
	Лед, низ	23–84		Лед, низ	73–103
	Подледная вода	31–81			
Губа Ругозерская 2015 г., март	Снег	40–92	СЛО, поднятие Менделеева, 2000 г., сентябрь, паковый лед	Снег	0–39
				Лед, верх	2–8
				Лед, низ	28–132
				Подледная вода	18–38
Губа Чупа, 2004, март	Снег	80–239	Антарктида, море Содружества залив Прюдс, 2012 г., март, многолетний лед	Снег	8–16
	Лед, верх	60–271		Лед, верх	16–40
	Лед, низ	264–471		Лед, низ	116–162
	Подледная вода	6–46		Подледная вода	7–9

(по объему): 37,5% изооктана, 37,5% гексадекана и 25% бензола, используемую при анализе нефтяных УВ [Руководство ..., 1993]. Чувствительность метода – 3 мкг/мл экстракта.

Содержание органического углерода (С орг) во взвеси определяли методом сухого сжигания при 800° С на приборе АН-7529М с кулонометрическим окончанием. Фильтр помещали в фарфоровый тигель, и использовали обычные процедуры, применяемые при определении С орг в донных осадках [Люцарев, 1986]. Чувствительность метода 6 мкг углерода в пробе, точность 3–6 относительных процентов. Для пересчета концентраций УВ в концентрации С орг использовали коэффициент 0,5 [Руководство ..., 2004].

Содержание и состав полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на жидкостном хроматографе Милихром фирмы Эконова, колонка КАХ-4 (обращенная фаза, C<sub>18</sub>); элюент – смесь ацетонитрила с водой (75:25). Измерения проводили при 254 нм; в качестве стандарта использовали смесь индивидуальных полиаренов, полученных из лаборатории Environmental Protection Agency (США). В результате были идентифицированы следующие незамещенные полиарены: нафталин (Н), фенантрен (Ф), флуорантен (ФЛ), пирен (П),

хризен (ХР), перилен (ПЛ), бенз(а)пирен (БП), бенз(б)флуорантен (БФЛ), антрацен (АН).

Микрофотографии взвеси, собранной на ядерных фильтрах, выполнены при помощи сканирующего электронного микроскопа VEGA-3sem, фирмы TESCAN.

**Результаты исследований и их обсуждение.** В губе Ругозерской исследование проводили в одно и то же время – в конце января, начале февраля в 2010, 2012 и 2015 гг., практически в одних и тех же районах (рис. 1). В снеге за весь период наблюдений разница в концентрациях была незначительной, и для УВ изменялась в довольно узком диапазоне – 8–34 мкг/л (табл.). При этом УВ не являлись доминирующей фракцией в составе ОВ, и в разные годы исследования не превышали 8% от С орг (рис. 2). Обусловлено это, скорее всего тем, что в общей структуре выбросов в атмосферу загрязняющих веществ над Белым морем УВ составляют в среднем 16% [Шварцман, Трубицына, 2007]. Изменчивость концентраций УВ в губе Ругозерской в снеге укладывалась в интервал их содержания в районе полюса недоступности Северного полушария (поднятие Менделеева) и, согласно нашим данным, также совпадало с содержанием в снеге флюорда Санни залива Прюдс моря Содружества в

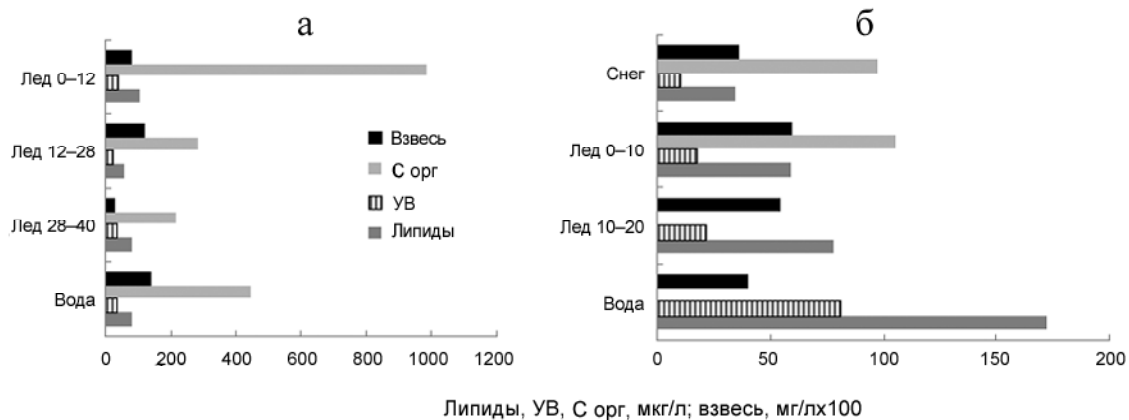


Рис. 2. Распределение взвеси, С орг, УВ и липидов в снежно-ледяном покрове и в подледной воде губы Ругозерской: в районе причала (а) и на Кисло-Сладком озере (б) в феврале 2015 г.

Fig. 2. Distribution of suspended matter, C org, HC and lipids in snow-ice cover and under-ice water in the Ruzozerskaya Guba (a) and the Kislo-Sladkoe Lake (b) in February 2015

акватории Антарктиды (табл.) [Немировская, Кравчишина, 2015].

На ОВ во льду в значительной степени влияет температура воздуха. В частности, декабрь 2011 г. и январь 2012 г. были значительно теплее, чем в предыдущие годы [Пантюлин, 2012]. Однако в конце января наблюдался резкий температурный спад, между  $-25$  и  $-30^{\circ}\text{C}$ , и льдообразование происходило в 5–6 раз интенсивнее, чем в декабре. Необходимо также учитывать, что в исследуемом районе Белого моря приливной ход имеет полусуточный характер с двумя полными и малыми водами. 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 2012 г. в нижней части льда была лишь в 1,4 раза больше, чем в подледной воде, а в 2010 г. содержание УВ в нижнем слое льда и в подледной воде в среднем различалось в 2,7 раз (табл., рис. 3).

Поступление в исследуемый район нефтяных и пирогенных соединений сказывается в большей

степени на составе ПАУ, так как основной их источник – пиролиз органического сырья [Ровинский с соавт., 1988; Page et al., 1999; Tolosa et al., 2004]. Согласно данным 2015 г., основное количество полиаренов поступало из подледной воды. В связи с этим концентрации в нижнем слое льда и подледной воде повышены по сравнению со снегом и верхним слоем льда (рис. 4). В составе ПАУ доминировал нафталин, имеющий преимущественно нефтяное происхождение [Ровинский с соавт., 1988; Tolosa et al., 2004]. В качестве основных источников флуорантена и пирена рассматриваются продукты горения топлива. В снежно-ледяном покрове губы Ругозерской в составе ПАУ доминировали антропогенные полиарены – пирен, флуорантен и бенз(б)флуорантен; в то же время значительна доля фенантрена, хризена и перилена, имеющие преимущественно природное происхождение. Довольно низкое содержание присуще наиболее канцерогенному из идентифицированных полиаренов – бенз(а)пирену. Возможно, это обусловлено его меньшим содержанием в продуктах горения, по сравнению с пиреном [Немировская, 2013; Tolosa et al., 2004]. Отношение  $(\text{П}+\text{БП})/(\text{Ф}+\text{ХР})$ , маркирует соотношение пироген-

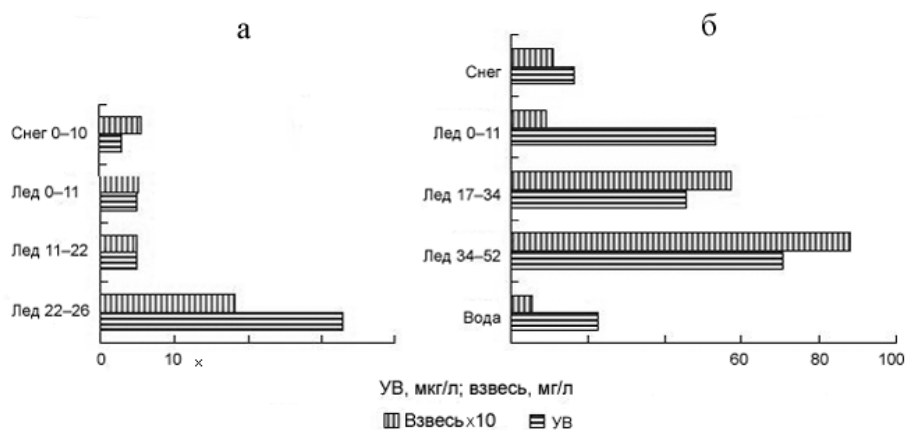


Рис. 3. Распределение УВ и взвеси в снежно-ледяном покрове губы Ругозерской в 2012 (а) и 2010 (б) гг.

Fig. 3. Distribution of HC and suspended matter in snow-ice cover of the Ruzozerskaya Guba in 2012 (a) and 2010 (b)

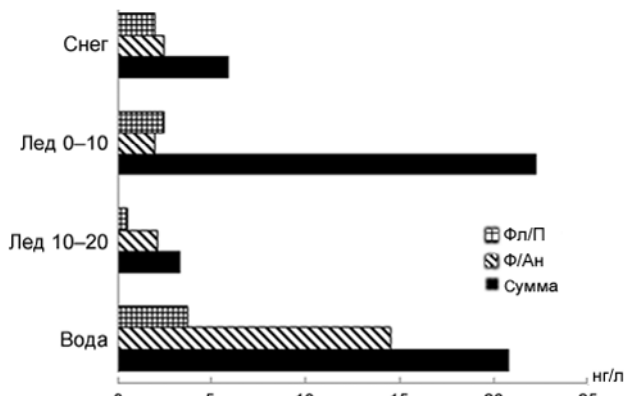


Рис. 4. Распределение ПАУ и маркеров в их составе в снежно-ледяном покрове и в подледной воде губы Ругозерской на ст. 1 в феврале 2015 г.

Fig. 4. Distribution of PAH and markers in their composition in snow-ice cover and under-ice water in the Rugozerskaya Guba (st. 1) in February 2015

ных и природных полиаренов [Немировская, 2013]. В снеге и льдах это отношение (в среднем 2,33) было выше, чем в водной взвеси (в среднем 1,56). Довольно высокие значения отношения ФЛ/ (ФЛ+П) – 0,61–0,80, маркирующего пирогенные процессы [Tolosa et al., 2004], может свидетельствовать о меньшем их поступлении по сравнению с устьем Северной Двины, где в снеге содержание пирена и флуорантена оказалось близким – соответственно 55,4 и 66,3 нг/г. Последнее может указывать на свежее загрязнение пирогенными ПАУ [Немировская, 2013]. В снежно-ледяном покрове губы Ругозерской как алифатические УВ, так и ПАУ в достаточной степени трансформированы, так как, несмотря на различные источники, наблюдались зависимости:  $r(\text{лип}-\text{УВ})=0,97$ ;  $r(\text{УВ}-\text{ПАУ})=0,70$ ,  $r(\text{УВ}-\text{С орг})=0,58$ ,  $r(\text{УВ}-\text{вз.})=0,56$ .

Исследование 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 доминировал пирен. В верхней части керна льда, как и в снеге, минеральная часть преобладала над биологической. Видовое разнообразие водорослей последовательно увеличивалось от снега к нижней части льда. Подводно-подледные исследования показали, что основное распределение организмов связано с поверхностью основания льда [Немировская, Кравчишина, 2015; Melnikov, 1998]. За счет накопления на границе лед–вода питательных веществ создаются благоприятные условия для развития здесь диатомовых водорослей. В нижней части льда минеральные частицы практически не встречались. Продукты сгорания также не обнаружены.

Таким образом, в снеге содержание исследуемых соединений зависит от сезона исследования.

Снег можно рассматривать в качестве планшета, который сорбирует все поступающие из атмосферы загрязнители. В начале февраля деятельность ББС практически не сказывалась на загрязнении снежного покрова. В полярных регионах значительная часть загрязнений атмосферы связана с поступлениями продуктов сжигания топлива. В снеговых выпадениях фиксируются загрязнители, которые не улавливаются прямыми измерениями и не определяются при расчете по пылегазовыбросам [Шевченко с соавт., 2012]. Загрязненность арктической атмосферы в импактных районах должна повышаться от ноября к марту и значительно превышать их концентрации в фоновых акваториях. Действительно, последующие исследования снега, проведенные в марте 2015 г., установили более высокое содержание УВ (табл.): 40–92, в среднем 60 мкг/л ( $n=7$ ,  $\sigma=17$ ). Поэтому концентрации УВ в снеге губы Ругозерской в феврале были значительно меньше, чем в губе Чупа Кандалакшского залива в марте 2004 г. (табл.). В таком импактном районе, как устье Северной Двины содержание УВ было также больше, и изменялось в интервале 83–583 мкг/л в марте 2007 г., 5–83 мкг/л в феврале 2008 г. [Немировская, 2014] и 27–616 мкг/л в марте 2015 г.

В губе Ругозерской концентрации УВ в снеге были меньше, чем в подледной воде. Напротив, в устье Северной Двины в районе Архангельска наиболее высокие концентрации установлены в снеге и в верхней части льда [Немировская, 2014; Шевченко с соавт., 2012]. Выпадающие из атмосферы хлопья снега обладают высокой степенью очищения атмосферы от аэрозольного материала. Таким образом работает «насос», выкачивающий аэрозольные частицы дальнего переноса, содержащие как природные, так и антропогенные органические и неорганические соединения, и транспортирующий их на поверхность морской воды или льда [Лисицын, 2001].

Чаще всего снежный покров на льду рассматривается как теплоизолирующий слой, замедляющий нарастание льда сверху. Это оправдано для условий, где слой снега значительно меньше толщины льда. Однако в Белом море снег – важный фактор льдообразования, так как здесь толщины снега и льда сравнимы [Пантюлин, 2012]. При таких условиях лед под снегом прогибается и на его поверхности выступает вода, что меняет все процессы льдообразования. В результате верхняя часть льда матовая, она имеет снежный генезис, а нижняя – кристаллическая обводненная (конжеляционный лед). В феврале 2010 г. при толщине снега 9 см (верхние 2 см – свежеснежавший снег), лед был толщиной 27 см, из которых верхние 12 см – матовый лед, затем 13 см прозрачный и 1 см пористого льда, в котором встречались каверны и пузыри. Поэтому концентрирование ОВ, в том числе и УВ, в однолетних льдах в 2010 и в 2012 г. происходило в верхней части керна льда, а в 2015 г. – в нижней (рис. 2, 3).

Температура воздуха определяет сроки льдообразования, а скорость и направление ветра – ди-

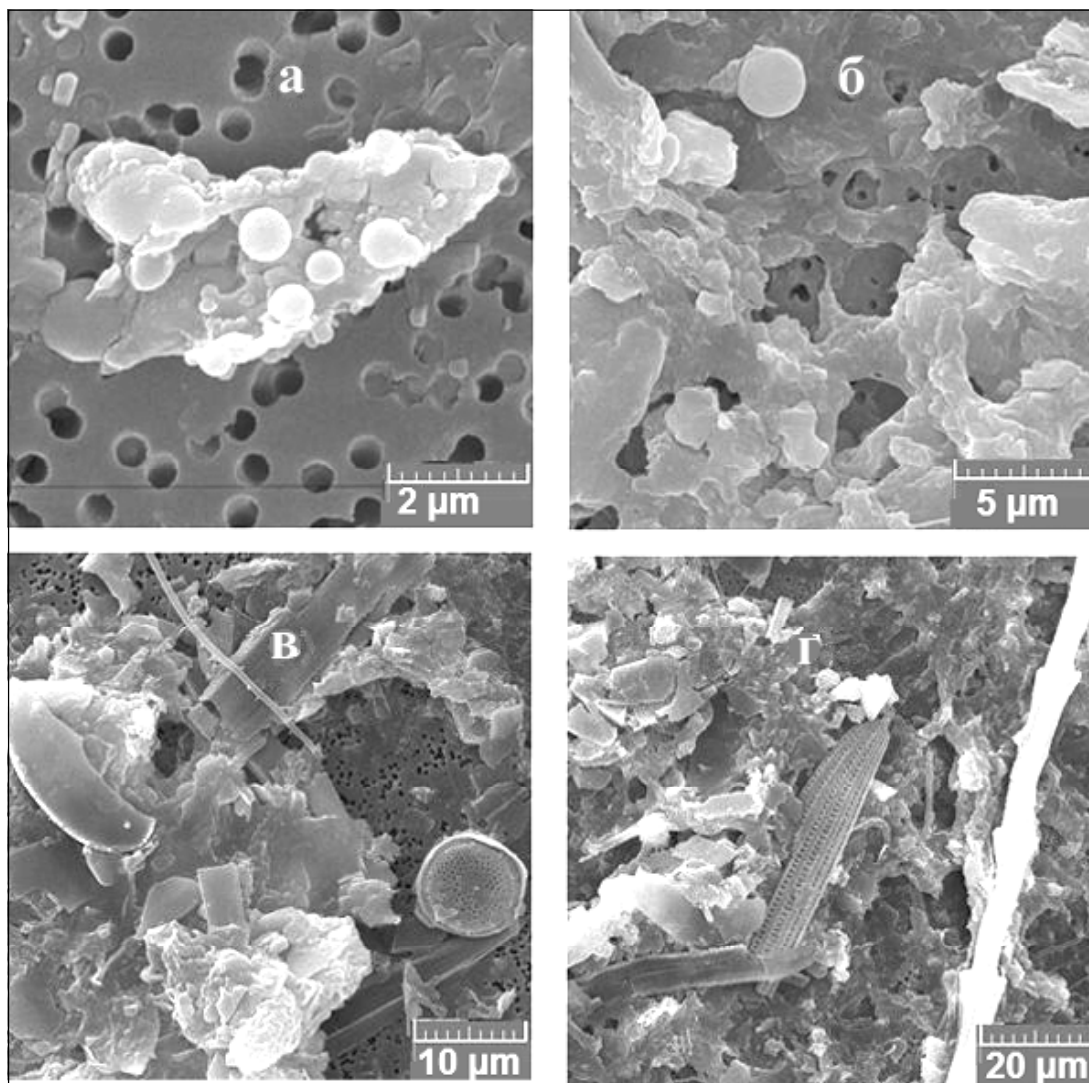


Рис. 5. Состав взвеси (2012 г.): а – снег, общий вид; б – сферы сгорания на минеральной частице; лед: в – верхняя часть, общий вид (сферы сгорания, диатомовые водоросли *Pennales navicula sp.* и *Nitzschia sp.*, личинка 30×30 µm, минеральные частицы), г – нижний слой, общий вид, состоящий из диатомовых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

Fig. 5. Composition of suspended matter (2012): а – snow, general view; б – combustion spheres on mineral particles; ice: в – upper part, general view (combustion spheres, *Pennales navicula sp.* and *Nitzschia sp.*, larva 30×30 µm, mineral particles), г – bottom layer, general view (*Peridinium sp.*, *Pseudosira sp* and spores)

наличие этих процессов. Суровость зимы (сумма средних отрицательных температур за месяц) – также одна из основных характеристик, определяющая интенсивность льдообразования [Пантюлин, 2012]. Наличие двустороннего барьера между морской водой и жидкой фазой льда способствует постоянному подводу частиц органического детрита, которые механически удерживаются между растущими кристаллами и накапливаются во льду в больших количествах, чем их содержится в воде [Мельников, 2003; Немировская, 2013]. Растворенная фракция ОВ в однолетних льдах не накапливается и отношение их концентраций во льду и в воде <1. Очевидно, при льдообразовании часть ОВ выходит по каналам стока вместе с рассолом в воду. Поэтому на стадии образования льда накопление ОВ, как во взвеси, так и в растворенной фракции, происходит только вследствие механического удержания веществ, а не за счет биологических процессов [Не-

мировская, Кравчишина, 2015]. Во льду концентрации ОВ, в том числе УВ, зависят также от погодных условий и связанными с этим особенностями образования льда. Для Белого моря зимы 2010–2011 гг. попадают в группу холодных [Пантюлин, 2012], а центрами льдообразования обычно являются вершины заливов и губы [Думанская, 2004]. Здесь появляются начальные формы припая, в тихую погоду это может быть тонкий прозрачный лед, склянка, при ветре – ледяное сало и шуга. Далее образуются нилас и сморозь. При низких температурах воздуха и воды таяние шуги не происходит, она смерзается и превращается в молодой лед, который в период затишья покрывает всю прибрежную часть моря. Строение этого льда характеризуется мелкозернистой структурой с кристаллами изометрической формы, которые возникают из-за большого количества ядер кристаллизации и низких температур воздуха.

Наши исследования показали, что на начальных стадиях образования льда происходит захват взвеси в ледяной слой из поверхностного микрослоя воды [Немировская, Кравчишина, 2015]. Это приводит к ее механическому концентрированию и увеличению концентраций взвешенных форм ОВ. Аккумуляция взвешенных частиц и связанных с ними ОВ происходит в шуге. Интенсивность образования стоковых каналов во льду зависит от скорости его роста. Концентрация взвеси выше в быстро растущим, по сравнению, с медленно растущим льдом. Это определяет также количество ОВ во взвеси. Кроме того загрязненность атмосферы и подледной воды также влияет на аккумуляцию ОВ в снежно-ледяном покрове.

В Белом море к марту толщина припайного и дрейфующего льда достигает максимальных значений [Думанская, 2004]. Включение водной взвеси в состав льда происходит в результате подъема к поверхности новообразованных единичных кристаллов льда с сорбированными ими частицами ледовых микроводорослей [Мельников, 2003]. Поэтому с увеличением «возраста» льда из-за развития диатомовых водорослей в слое лед–вода нижняя часть льдов зачастую окрашивается в бурый цвет и содержит большое количество ОВ [Лисицын, 2001; Немировская, 2013]. В частности, биомасса водорослей во льду губы Чула Кандалакшского залива в марте 2004 г. колебалась от 130 до 1400 мгС/м<sup>2</sup> [Сажин, Ратькова, 2012].

Проведенные исследования органических соединений в снежно-ледяном покрове в марте 2004 г. в губе Чула установили синхронное увеличение концентраций С орг, липидов, УВ и ПАУ во взвеси, а также самой взвеси к нижним слоям льдов [Немировская, 2013]. Происходит это потому, что на формирование всех изучаемых соединений оказывают влияние одни и те же, в основном биогенные, автохтонные источники. Подобные зависимости наблюдались в толще льдов в Северном Ледовитом океане в районе поднятия Менделеева и в антарктических припайных льдах [Немировская, Кравчишина, 2015]. Однако на периферийных станциях губы Чула с уменьшением количества ОВ во льду концентрация УВ уменьшалась (в 7–11,5 раз) в пересчете на мг воздушно-сухой взвеси.

Озерные льды отличаются особым строением из-за стратификации вод. Лед озера Кисло-Сладкого характеризуется значениями  $\delta^{18}\text{O}$  от –6,9 до –3,9‰ [Лисицын с соавт., 2013]. Нарастание озерного льда идет наиболее интенсивно в первый период после замерзания, и процесс этот происходит одновременно и снизу, и сверху. Таким образом, нижняя часть льда образуется из соленой озерной воды, а в формировании верхней части льда принимают участие атмосферные осадки. Кислород озерного льда изотопически тяжелый со значениями от –4 до –1,4‰, что указывает на намораживание льда из соленой озерной воды без значительного участия атмосферных осадков. Вариации  $\delta^{18}\text{O}$  во льду являются следствием его изотопного фракционирования

при льдообразовании [Краснова с соавт., 2013; Лисицын с соавт., 2013].

Исследование состава взвешенного С орг льда свидетельствует о его существенной гетерогенности и участии двух источников в формировании пула ОВ [Кодина, 2001]: аллохтонное, изотопно-легкое ОВ, захватываемое льдом в начальной стадии его образования, и автохтонная биопродукция поверхностных вод. При сильных морозах вся оставшаяся на литорали в отлив вода замерзает и получается ледяная корка с пористой структурой и с большим количеством воздуха внутри и под ней [Пантюлин, 2012]. В лед при этом вмораживает много минерального и органического литорального материала. В Белом море во время прилива литораль заливается водой, и образовавшаяся ледяная корка с шумом отрывается от дна и всплывает. За несколько приливных циклов может образоваться полоса льда шириной в несколько десятков метров. В спокойную погоду литоральный лед остается у берега и входит в состав припайного льда. Поэтому трудно установить закономерности распределения изучаемых соединений из-за их изменчивости в толще льда от времени суток (прилива или отлива), сезона (начала или конца зимы) и от году к году.

Взвесь нижнего слоя льда отличается биоразнообразием. Исследования населения сезонного льда Белого моря установили, что в начале зимы наибольшее обилие бактерий свойственно верхним и средним слоям льда снежного генезиса, а весной – нижним слоям водного генезиса [Сажин, Ратькова, 2012]. В конце марта пик бактериального обилия приходится на самый нижний слой льда толщиной в несколько сантиметров, что приводит лишь к незначительному увеличению количества взвеси и ОВ во взвеси на границе лед–вода. В результате концентрация УВ в нижнем слое однолетних припайных льдов Белого моря может быть меньше (губа Ругозерская, 2015 г., 23–84 мкг/л), чем в многолетних припайных льдах, толщиной больше двух метров, даже фоновых океанских районов (Антарктида, море Содружество, до 162 мкг/л) и паковых льдов Северного Ледовитого океана, поднятия Менделеева (до 132 мкг/л).

#### **Выводы:**

- исследования снежно-ледяного покрова Белого моря в губе Ругозерской в районе ББС указывают на изменчивость концентрации органических веществ как в снеге, так и в различных частях керна льда от года к году;

- снежный покров концентрирует аэрозольные загрязняющие вещества, поступающие из атмосферы и с поверхности моря (эффект «промокашки»). Низкая доля УВ среди других ОВ обусловлена невысокой их концентрацией в составе выбросов в атмосферу в январе–феврале, поэтому содержание УВ в снеге ББС увеличивалось от февраля к марту;

- особенности формирования однолетних припайных льдов приводят к концентрации 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 концентрации в подледной воде, но и от интенсивности биогеохимических процессов в пограничном слое вода–лед;

– из-за удаленности от промышленных центров содержание органических веществ и взвеси в губе

Ругозерской меньше, чем в устье Северной Двины, так как загрязненность атмосферы и подледной воды также влияет на их аккумуляцию в снежно-ледяном покрове; в районе пирса ББС концентрации ОБ больше, чем в других районах губы Ругозерской.

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 1705-00-356); Президиума РАН (программа № 3), а также (на этапе обобщения результатов и подготовки публикации) при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 14-37-00047) и госзадания 0149-2014-0038 «Геолого-геохимические исследования природных и антропогенных процессов в воде, взвесьях и донных осадках морских акваторий, в том числе в окраинных районах Мирового океана» госзадания «Изменение динамики и структуры вод морей и океанов». Авторы благодарны А.Ю. Медведевой, В.П. Шевченко за предоставленный материал, Г.И. Сычковой, [А.Б. Горницкому] Л.В. Деминой, В.А. Карлову – за помощь в анализе проб.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Агатова А.И., Латина Н.М., Торгунова Н.И.* Органическое вещество Белого моря // Белое море. Т. 2. Водная толща и взаимодействующие с ней атмосфера, криосфера, речной сток и биосфера. М.: Научный мир, 2012. С. 492–598.
- AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme). Chapter 4. Sources, Inputs and Concentrations of Petroleum Hydrocarbons, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and other Contaminants. Oslo, 2007. 87 p.
- Думанская И.О.* Анализ изменчивости положения кромок дрейфующего льда и максимальной ледовитости Белого моря // Тр. ГМЦ. Морские и речные гидрологические расчеты и прогнозы. 2004. Вып. 339. С. 45–54.
- Зубов Н.Н.* Льды Арктики. М.: Изд-во Главсевморпути, 1944. 360 с.
- Измайлов В.В.* Перенос и трансформация нефтяного загрязнения Северного Ледовитого океана. СПб.: Гидрометеоздат, 1999. 139 с.
- Кодина Л.А., Богачева М.П., Люцарев С.В.* Изотопный состав органического углерода льда и взвеси как показатель источника осадочного материала дрейфующего льда Арктики (на примере взвеси дрейфующего льда Баренцева моря) // Опыт системных исследований в Арктике. М.: Научный мир, 2001. С. 244–255.
- Краснова Е.Д., Пантюлин А.Н., Белевич Т.А.* и др. Комплексные исследования отделяющихся водоемов на разных стадиях изоляции от Белого моря в марте 2012 г. // Океанология. 2013. Т. 53. № 5. С. 714–717.
- Лисицын А.П.* Нерешенные проблемы океанологии Арктики // Опыт системных океанологических исследований в Арктике. М.: Научный мир, 2001. С. 31–74.
- Лисицын А.П., Васильчук Ю.К., Шевченко В.П.* и др. Изотопно-кислородный состав воды и снежно-ледяного покрова отделяющихся водоемов на разных стадиях изоляции от Белого моря // ДАН. 2013. Т. 443. № 4. С. 467–473.
- Люцарев С.В.* Определение органического углерода в морских донных отложениях методом сухого сжигания // Океанология. 1986. Т. 26. № 4. С. 704–708.
- Мельников И.А.* Экосистемы морских льдов Антарктики: сравнительный анализ // Арктика и Антарктика. М.: Наука, 2003. Вып. 2(36). С. 149–164.
- Немировская И.А.* Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М.: Научный мир, 2013. 432 с.
- Немировская И.А.* Углеводороды в снежно-ледяном покрове различных районов Белого моря // Океанология. 2014. № 3. С. 298–307.
- Немировская И.А., Кравчишина М.Д.* Биогеохимические особенности распределения органических соединений и взвеси в снежно-ледяном покрове Восточной Антарктики // Геохимия. 2015. Т. 53. № 5. С. 439–449.
- Пантюлин А.Н.* Ледовитость и лед Белого моря по данным наблюдений // Система Белого моря. М.: Научный мир, 2012. Т. 2. С. 120–131.
- Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А.* Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеоздат, 1988. 224 с.
- Руководство по методам анализа морских вод. РД 52.10. 243–92. СПб.: Гидрометеоздат, 1993. 264 с.
- Руководство по современным биохимическим методам исследования водных систем, перспективных для промысла и марикультуры. М.: ВНИРО, 2004. 124 с.
- Сажин А.Ф., Ратькова Т.Н.* Население сезонного льда Белого моря // Система Белого моря. М.: Научный мир, 2012. Т. 2. С. 201–224.
- 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.
- Шевченко В.П., Филиппов А.С., Новигатский А.Н.* и др. Рассеянное осадочное вещество пресноводных и морских льдов // Система Белого моря. М.: Научный мир, 2012. Т. 2. С. 169–201.
- Bobra A.M., Fingas F.* The Behavior and Fate of Arctic Oil Spills // Wat. Sci. Tech. 1986. V. 18. P. 13–23.
- 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.
- 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.
- 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.
- Gutt W., Hosie G. Michael St. M.* Marine Life in the Antarctic Life in the World's Oceans (edited by McIntyre A.D.) Cambridge: Blackwell Publishing Ltd, 2010. P. 203–220.
- Horner R.A., Aclay S.F., Diekmann G.S.* Ecology of sea ice biota. 1. Habitat, terminology and methodology // Polar. Boil. 1992. V. 12. P. 417–437.
- Lisitzyn A.P.* Sovremennoe predstavlenie ob osadkonakoplenii v okeanah i moriakh [Modern ideas about the sedimentation in oceans and seas]. Moscow: Nauchnyi Mir, 2014. P. 331–571 (in Russian).
- Melnikov I. A.* Winter production of sea ice algae in the western Weddell Sea // J. Mar. Systems. 1998. V. 17. P. 195–205 (in Russian).
- 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. N 4. P. 247–260.
- Petroleum effects in the Arctic environment / Ed. M. Engelhardt. M.-London, New York: Elsevier Appl. Sci. Publ., 1985. 281 p.
- 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.



I.A. Nemirovskaya<sup>1</sup>, A.V. Polyakova<sup>2</sup>, A.M. Titova<sup>3</sup>

INTERANNUAL CHANGES OF ORGANIC MATTER CONCENTRATIONS  
IN SNOW AND ICE COVER ON THE FRINGES  
OF THE KANDALAKSHA BAY OF THE WHITE SEA

The results of long-term study (early February 2010, 2012 and 2015) of organic matter (organic carbon, lipids and hydrocarbons) in comparison with the content of suspended matter in snow–ice cover of the Ruzozerskaya Bay, region of the MSU Biological Station (BBS), the periphery of the Kandalaksha Bay of the White Sea are presented. It is shown that the differences in accumulation of the studied compounds depend on physical conditions of snow and ice formation and biogeochemical processes occurring at the snow–ice and ice–water boundaries. In snow, the content of organic matter in February remained almost the same in different years (not exceeding 34 mg/l), because in the beginning of winter the BBS activities has virtually no effect on the pollution of snow cover. At the same time the combustion spheres were found in suspended matter of snow along with mineral particles, diatoms and spores of plants. Dominance of pyrene in the composition of polycyclic aromatic hydrocarbons in the snow points at the intake of organic matter pyrolysis products from the atmosphere, the amount of which increases from February to March.

According to the conditions of ice formation the concentration of studied compounds occurs in different parts of the ice core. In the top part, and in snow, the mineral part prevailed over the biological one. The algae species diversity consistently increased from the snow to the bottom layers of ice. By March, the accumulation of organic matter occurs in the lowest layers of ice due to the active biogeochemical processes at the ice–water boundary. The obtained data was compared with the results of studying the organic matter in snow and ice in other parts of the White Sea and in the reference areas of the Arctic and Antarctic.

*Key words:* White Sea, snow, ice, suspended matter, organic matter, aliphatic and polycyclic organic hydrocarbons.

*Acknowledgements.* The study was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (project 1705-00-356); Presidium of the Russian Academy of Sciences (Program 43), and at the stage of results integrating and preparing the publication by the Russian Science Foundation (project 14-37-00047) and GZ 0149-2014-0038 Geological-geochemical study of natural and anthropogenic processes in water, suspended matter and bottom sediments of marine water areas, including the periphery areas of the World Ocean GZ change of the dynamics and structure of the waters of seas and oceans. The authors are grateful to A.Yu. Medvedeva and V.P. Shevchenko for materials and to G.I. Sychkova, A.B. Gornickij, L.V. Demina and V.A. Karlov for their assistance in sample analyzing.

REFERENCES

- Agatova A.I., Lapina N.M., Torgunova N.I.* Organicheskoe veshhestvo Belogo moria [Organic matter in the White Sea]. Moscow: Scientific World, 2012. P. 492–598 (in Russian).
- 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.
- Bobra A.M., Fingas. F.* The Behavior and Fate of Arctic Oil Spills // *Wat. Sci. Tech.* 1986. V. 18. P. 13–23.
- 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.
- Dymanskaya I.O.* Analiz izmenchivosti polozenia kromok dreifuyuchego liad i maksimalnia ledovitosti Belogo moria [Analysis of variability of the position of drifting ice edges and the maximum ice cover of the White Sea], Proceedings of GCMS for Sea and river hydrological calculations and forecasts. 2004. V. 339. P. 45–54 (in Russian)
- 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.
- 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.
- Gutt W., Hosie G. Michael St. M.* Marine Life in the Antarctic Life in the World's Oceans (edited by McIn tyre A.D.) Cambridge: Blackwell Publishing Ltd, 2010. P. 203–220.
- Horner R.A., Acley S.F., Diekmann G.S.* Ecology of sea ice biota. 1. Habitat, terminology and methodology // *Polar. Boil.* 1992. V. 12. P. 417–437.
- Izmailov V.V.* Perenos i transformacia nefnianogo zagriaznenia Severnogo Ledovitogo okeana [Transport and Transformation of Oil Pollution in the Arctic Ocean]. St. Petersburg: Gidrometeoizdat, 1999. 139 p. (in Russian).
- Kodina L.A., Bogacheva M.P., Lyutsarev S.V.* Izotopnyia sostav organicheskogo ugleroda l'da i vzvesi kak pokazatel istochnika osadochnogo materiala dreifuyuchego l'da Barentsava moria [The

<sup>1</sup> P.P. Shirshov Institute of Oceanology RAS, Head of the Laboratory, D.Sc. in Geology and Mineralogy; *e-mail:* nemir@ocean.ru

<sup>2</sup> Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geography, Department of Oceanology, Associate Professor, PhD. in Geography; *e-mail:* anpol@mail.ru

<sup>3</sup> Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geography, Department of Oceanology, student; *e-mail:* ZDESSSSS@yandex.ru

isotopic composition of organic carbon in ice and suspended matter as an indicator of the source of sedimentary material in the drifting ice of the Barents Sea] Moscow: Scientific World, 2001. P. 244–255 (in Russian).

*Krasnova E.D., Pantyulin A. N., Belevich T.A.* et al. Kompleksnyye issledovaniya otdelyaushhikh vodyomov na raznykh stadiyakh izolyatsii ot Belogo morya v marte 2012 [A comprehensive study of separating reservoirs at different stages of isolation from the White Sea in March 2012] // *Oceanology*. 2013. V. 53. № 6. P. 714–717 (in Russian).

*Lisitzyn A.P.* Sovremennoe predstavlenie ob osadkonakoplenii v okeanakh i moriakh [Modern ideas about the sedimentation in oceans and seas]. Moscow: Nauchnyi Mir, 2014. P. 331–571 (in Russian).

*Lisitzyn A.P., Vasilchik U.K., Shevchenko V.P.* et al. Izotopno-kislorodnyy sostav vody i snezhno-ledyanogo pokrova otdelyaushhikh vodyomov na raznykh stadiyakh izolyatsii ot Belogo morya [Oxygen isotopic composition of water and snow-ice cover of separating reservoirs at different stages of isolation from the White Sea] // *Reports of Academy of Sciences*. 2013. V. 443. № 4. P. 467–473 (in Russian).

*Lyutsarev S.V.* Opredelenie organicheskogo ugleroda v morskikh donnykh otlozheniyakh metodom sukhogo sozhzheniya [Identification of organic carbon in marine sediments by dry burning method] // *Okeanology* (Moscow). 1986. V. 26. № 4. P. 704–708 (in Russian).

*Melnikov I. A.* Winter production of sea ice algae in the western Weddell Sea // *J. Mar. Systems*. 1998. V. 17. P. 195–205 (in Russian).

*Melnikov I.A.* Ekosistema morskikh liodov Antarctic: sravnitelnyy analiz [Ecosystems of the maritime Antarctic sea ice: a comparative analysis] // *Arctic and Antarctic*. Moscow: Nauka, 2003. V. 2(36). P. 149–164 (in Russian).

*Nemirovskaya I.A.* Neft v okeane (zagriaznenie i prirodnye potoki) [Oil in the ocean (pollution and natural flows)] // *Nauchnyi Mir*. Moscow, 2013. 432 p. (in Russian).

*Nemirovskaya I.A.* Uglevodorody v snezhno-ledianom pokrove razlichnykh raionov Belogo moria [Hydrocarbons in snow-ice cover of different regions of the White Sea] // *Oceanology*. 2014. V. 54. № 3. P. 298–307. (in Russian).

*Nemirovskaya I.A., Kravchishina M.D.* Biohimicheskie osobenosti raspredeleniya organicheskikh soedineniy i vzvesi v snezhno-ledianom pokrove Vostochnoy Antarctic [Biogeochemical features of organic compounds and suspended particulate matter distribution in the snow-ice cover in East Antarctica] // *Geokhimiya*. 2015. V. 53. № 5. P. 439–449 (in Russian).

*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. N 4. P. 247–260.

*Pantyulin A.N.* Ledovitost i lyod Belogo moria po dannym nablyudeniya [Glaciation and ice of the White Sea according to observation data] // *The System of the White Sea*. Moscow: Nauchnyi Mir, 2012. V. 2. P. 120–131 (in Russian).

*Petroleum effects in the Arctic environment* / Ed. M. Engelhardt. M.-London, New York: Elsevier Appl. Sci. Publ., 1985. 281 p.

*Rovinskii F.Ya., Teplitskaya T.A., Alekseeva T.A.* Fonovyy monitoring polycyklicheskikh aromaticeskikh uglevodorodov [Background Monitoring of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons] // Leningrad: Gidrometeoizdat, 1988. 224 p. (in Russian).

*Rukovodstvo po metodam analiza morskikh vod.* [Manual on Marine Water Analysis RD 52.10. 243–92]. St. Petersburg: Gidrometeoizdat, 1993. 264 p. (in Russian).

*Rukovodstvo po sovremenным biokhimicheskim metodam issledovaniya vodnykh system perspektivnykh dlya promysla i marikultury* [Manual on modern methods of biochemical research of the aquatic systems perspective for fisheries and mariculture] Moscow: VNIRO, 2004. 124 p. (in Russian).

*Sazhin A.F., Rat'kova T.N.* Naseleniya sezonnogo l'da Belogo moria [Population of seasonal ice of the White Sea] // *The System of the White Sea*. Moscow: Nauchnyi Mir, 2012. V. 2. P. 201–224 (in Russian).

*Shevchenko V.P., Filippov A.S., Novigatskii A.N.* et al. Rasseyanoe osadochnoe vechestvo presnovodnykh i morskikh l'dov [Suspended matter of the freshwater and marine ice] // *The System of the White Sea*. Moscow: Nauchnyi Mir, 2012. V. 2. P. 169–201 (in Russian).

*Shvartsman Yu.G., Trubitsyna O.P.* Geoecologicheskoe sostoyanie atmosfernogo vozduha i osadkov na severe Russkoi ravniny [Geoecological conditions of atmospheric air and sediments of the northern Russian Plain] // *Vestn. Adyg. Gos. Univ. Ser.: Prikl. Geokol.* 2007. № 70. P. 151–163 (in Russian).

*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.

*Zybov N.N.* L'dy Arktiki [The Arctic Ice]. Moscow: Glavsevmorpyt, 1944. 360 p. (in Russian).

Received 20.08.2015

Accepted 09.12.2016