

## Загрязнение поверхности снега полициклическими ароматическими углеводородами при образовании изморози

© 2019 г. М.П. Тентюков<sup>1\*</sup>, Д.Н. Габов<sup>2</sup>, Д.В. Симоненков<sup>3</sup>, Е.Г. Язиков<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина, Сыктывкар, Россия; <sup>2</sup>Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия; <sup>3</sup>Институт оптики атмосферы им. В.Е.Зуева СО РАН, Томск, Россия; <sup>4</sup>Томский политехнический университет, Томск, Россия

\*tentukov@yandex.ru

## Pollution of the snow surface with polycyclic aromatic hydrocarbons during the formation of frost

M.P. Tentyukov<sup>1\*</sup>, D.N. Gabov<sup>2</sup>, D.V. Simonenkov<sup>3</sup>, E.G. Yazikov<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Syktvykar State University named after Pitirim Sorokin, Syktvykar, Russia; <sup>2</sup>Institute of Biology of Komi Scientific Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Syktvykar, Russia; <sup>3</sup>V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics of Siberian Branch of the Russian Academy of Science, Tomsk, Russia; <sup>4</sup>Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

\*tentukov@yandex.ru

Received November 14, 2018 / Revised May 15, 2019 / Accepted September 19, 2019

**Keywords:** *atmospheric precipitation of hydrocarbons, cryohydrates, crystal morphology of hoarfrost, Forel's lines, formation of hoarfrost, hydrocarbon contamination of snow, polycyclic aromatic hydrocarbons, snow cover nano-relief.*

### Summary

When analyzing chemical compositions of snow the high variability of content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in snow cover between snowfalls is observed. Researchers explain this by concentrating of snow. However, another mechanism of atmospheric contamination of the snow cover surface is possible. It may be a precipitation of fine crystals of PAHs from the atmosphere in the composition of cryohydrates, which can form aerogenic anomalies on the snow surface at formation of hoarfrost. The process starts in the atmosphere during the interaction of finely dispersed crystals of PAHs with cloud supercooled drops. This results in the cryogenic concentration of solid particles of PAHs by way of formation of solid eutectic mixture – cryohydrates, which are a two-phase system consisting of a fine mixture of crystals of solid particles and ice. Evidence of their manifestation is the presence of the Forel hatching on the surface of the facets of the hoarfrost crystals appearing due to the different optical density of alternating zones, which consist of interpenetrating domains of crystallized solid aerosols and ice. At the same time, due to the presence of temperature inversion over the snow cover and its drying effect on the near-snow layer of air, a stable mass transport of water vapor down to the snow cover is formed, which can initiate the flow of fine cryohydrates from the PAHs. Therefore, the growth of atmospheric ice crystals, begun in the surface atmosphere, continues on the snow surface during formation of hoarfrost, thus creating a special nano-relief of snow cover. The paper presents the results of observations of changes in the concentration of individual PAHs in the upper 18 mm layer of snow at accumulation of the surface hoarfrost during a long period between snowfalls. Some micro-morphological features of the forms of skeletal rime micro-crystals are shown, with which an increase in the nano-roughness of the snow surface is associated, as well as the manifestation of the signal of the aerogenic PAH anomaly on the snow surface. Since the conditions for the formation of surface hoarfrost occur more often than for snowfalls, the hoarfrost may be an informative object of testing when detecting hydrocarbon contamination of snow cover during the intervals between snowfalls.

**Citation:** Tentyukov M.P., Gabov D.N., Simonenkov D.V., Yazikov E.G. Pollution of the snow surface with polycyclic aromatic hydrocarbons during the formation of frost. *Led i Sneg. Ice and Snow*. 2019. 59 (4): 483–493. [In Russian]. <https://doi.org/10.15356/2076-6734-2019-4-405>.

Поступила 14 ноября 2018 г. / После доработки 15 мая 2019 г. / Принята к печати 19 сентября 2019 г.

**Ключевые слова:** *атмосферный сток углеводородов, криогидраты, кристалломорфология поверхностной изморози, нанорельеф снежного покрова, полициклическое ароматическое углеводородное загрязнение снега, углеводороды, штриховка Фореля.*

Рассматриваются физические свойства снежного покрова, контролирующие механизм загрязнения снежного покрова полициклическими ароматическими углеводородами при образовании поверхностной изморози. Показаны некоторые микроморфологические признаки различных форм скелетных кристаллов изморози, участвующих в указанном процессе. Обсуждается механизм загрязнения поверхности снежного покрова, связанного с атмосферным стоком тонкодисперсных кристаллов полициклических ароматических углеводородов в составе криогидратов.

## Введение

Один из главных техногенных источников поступления полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в атмосферу – сжигание ископаемого топлива [1]. Отметим, что для многих ПАУ температура плавления кристаллов находится в интервале 80–250 °С [2]. Поэтому в зольных уносах и газовых выбросах, образующихся при сжигании угля и топочного мазута, большинство ПАУ могут присутствовать в виде тонкодисперсного кристаллического вещества. Так, полиарены, поступающие в атмосферу в зимний сезон, адсорбируются преимущественно на аэрозольных частицах размером 0,1–3,0 мкм и способны длительное время оставаться в воздухе и переноситься на большие расстояния [3]. В работах [4, 5] показано, что высокомолекулярные ПАУ, имеющие низкую летучесть, концентрируются на твёрдых частицах, особенно в условиях низких температур, тогда как низкомолекулярные летучие ПАУ, характеризующиеся низким давлением пара, сосредоточены, как правило, в газовой фазе.

Изучение сезонной динамики выведения ПАУ из атмосферы показало, что в твёрдых атмосферных осадках их накопление выше, чем в жидких [6, 7]. Замечена также высокая вариабельность концентраций ПАУ в снежной толще в перерывах между снегопадами, которую исследователи [8] объясняют уплотнением снега. Однако отмеченное явление может быть связано с атмосферным стоком тонкодисперсных кристаллов ПАУ в составе криогидратов, которые могут формировать аэрогенные аномалии на поверхности снега при образовании поверхностной изморози.

Задачи настоящей работы – исследовать особенности загрязнения полициклическими углеводородами верхнего слоя снега с поверхностной изморозью и оценить его информативность в качестве объекта опробования при выявлении углеводородного загрязнения поверхности снега в перерывах между снегопадами.

## Постановка проблемы и обоснование выбора объекта исследования

При отрицательной температуре в атмосфере почти всегда присутствует хотя бы незначительное количество субохлаждённой влаги в

виде очень мелких облачных капель диаметром 2–20 мкм [9]. Их взаимодействие с твёрдыми частицами аэрозолей инициирует зарождение атмосферного льда [10]. Не исключено, что, попав в атмосферу, тонкодисперсные кристаллы ПАУ могут включаться в процессы атмосферного льдообразования в результате фазовых переходов дисперсных капель субохлаждённой влаги и криогенного концентрирования тонкодисперсных кристаллов ПАУ.

Данное предположение основывается на результатах работ [11, 12], согласно которым водяной пар может активно конденсироваться на поверхности дисперсных минеральных частиц с образованием скоплений (островков) плёночной влаги в неоднородностях поверхности при влажности воздуха около 80%. При этом увеличение толщины плёночной влаги в таких неоднородностях возможно даже в условиях недосыщения [13]. Таким образом, водяной пар может конденсироваться на поверхности твёрдых частиц (гетерогенная кристаллизация) при более низких значениях относительной влажности воздуха, чем те, при которых происходит гомогенное образование атмосферного льда. Поэтому кристаллы атмосферного льда часто содержат дисперсные частицы твёрдого аэрозоля [14], размер которых может варьировать от 0,001 до 700 мкм [15, 16]. Следовательно, тонкодисперсные кристаллы ПАУ в условиях атмосферы могут участвовать в формировании атмосферного льда в виде твёрдых гидрометеоров (снег, изморозь), которые играют определённую роль в осаждении ПАУ из приземного воздуха, а также могут влиять на особенности углеводородного загрязнения поверхности снега. Поскольку условия для кристаллообразования поверхностной изморози возникают чаще, чем для выпадения снегопада [17], поверхностная изморозь может оказаться информативным объектом опробования при выявлении загрязнения ПАУ поверхности снежного покрова в перерывах между снегопадами.

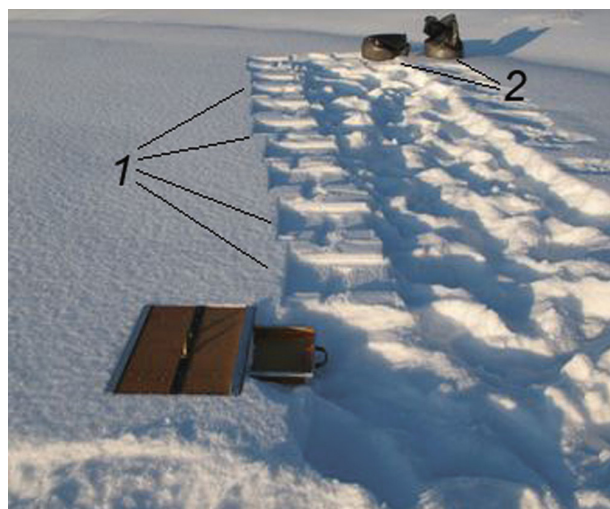
## Методика

*Наблюдения за кристаллообразованием поверхностной изморози проводили на снегомерной площадке «РБК» с 13 января по 21 февраля 2012 г. Площадка расположена в пределах зелёной зоны*

в 4 км к западу от г. Сыктывкар на опытном поле Радиобиологического корпуса Института биологии Коми НЦ УрО РАН. В 400 м к северо-востоку от площадки находится котельная, которая работает на топочном мазуте, а в 4 км к югу – жилой посёлок городского типа со смешанным типом отопления (печное, малые котельные на угле и мазуте), т.е. площадка наблюдений оказалась в зоне аэротехногенного воздействия при северо-восточных и южных ветрах. Их повторяемость для северо-восточных ветров составляет 3–5%, южных – 25–30% (при расчётах использовали данные ВНИИ ГМИ-МЦО Росгидромета для ГМС Сыктывкар [18]). Работы по наблюдению за изморозью предусматривали визуальную регистрацию признаков кристаллообразования изморози на поверхности снега и фиксирование прироста снежной толщи за счёт формирования изморози в период между снегопадами (с 24 января по 21 февраля 2012 г.) с использованием инемерной рейки и пластины-уровнемера по способу, приведённому в работе [19].

*Изучение микроморфологии кристаллов поверхностной изморози* выполняли в полевых условиях. Для микросъёмки кристаллы изморози отбирали пластиковой лопаткой непосредственно с поверхности снежного покрова, поэтому их морфология отображает естественные условия кристаллообразования. При микрофотографировании использовался мобильный цифровой микроскоп Digital Lab Mobil с ЖК-дисплеем с возможностью подключения к компьютеру через USB-разъём. Отдельные кристаллы изморози фотографировали при солнечном освещении на чёрной подложке с 7–15-кратным увеличением (все микрофотографии, представленные в настоящей статье, взяты из работы автора [20]).

*Отбор проб верхнего слоя снега с кристаллами поверхностной изморози* для определения содержания ПАУ выполняли с помощью специального пробоотборника [17]. Для отбора пробы верхнего слоя снега с кристаллами поверхностной изморози вертикальная пластина угольника погружалась в снег до тех пор, пока его горизонтальная пластина не достигнет поверхности снега, не касаясь его. Затем вдоль лицевого края горизонтальной пластины угольника отрывали неглубокий снежный шурф, одна стенка которого совпадала с лицевым краем горизонтальной пластины угольника. После этого в направляющие горизонтальной



**Рис. 1.** Схема опробования верхнего 18-миллиметрового слоя снега с поверхностной изморозью на инемерной площадке:

1 – точки пробоотбора верхнего слоя снега с поверхностной изморозью на линии пробоотбора; 2 – сборные пробы верхних 18 мм слоя снега с поверхностной изморозью на линии пробоотбора

**Fig. 1.** The scheme of testing the surface frost on the frost-measuring field:

1 – frost sampling points on the sampling line; 2 – assembly of the frost samples on the sampling line

пластины вставляли нож-лоток (с высотой бортиков 18 мм) и вдвигали его в снежную стенку шурфа. Полученный таким способом снежный брикет помещали для получения сборной пробы в пластиковый мешок большого объёма. Чтобы получить нужный объём пробы талой воды, операцию по линии пробоотбора повторяли 11 раз. В результате объём одной сборной пробы составлял 22–26 л снега. В день пробоотбора таким способом получали четыре пробы.

Четыре пробы взяты для расчёта статистик, характеризующих природную ошибку распределения ПАУ в верхнем слое снега с поверхностной изморозью на день пробоотбора. Считается, что данные сборные пробы верхнего 18-миллиметрового слоя снега содержат суммарные образования микрочастиц поверхностной изморози за каждый временной интервал пробоотбора в период между снегопадами (с 24 января по 21 февраля 2012 г.). При плотности верхнего слоя снега с кристаллами поверхностной изморози 0,05–0,07 г/см<sup>3</sup> объём одной пробы давал 1,4–1,7 л нефилтрованной снеговой воды. Схема и пример пробоотбора на инемер-

## Результаты и обсуждение

ной площадке показаны на рис. 1. Всего с 24 января по 21 февраля 2012 г. отобрано 20 проб. Полученные пробы передавались в ЦКП «Хроматография» Института биологии Коми НЦ УрО РАН для определения в них качественного и количественного состава ПАУ.

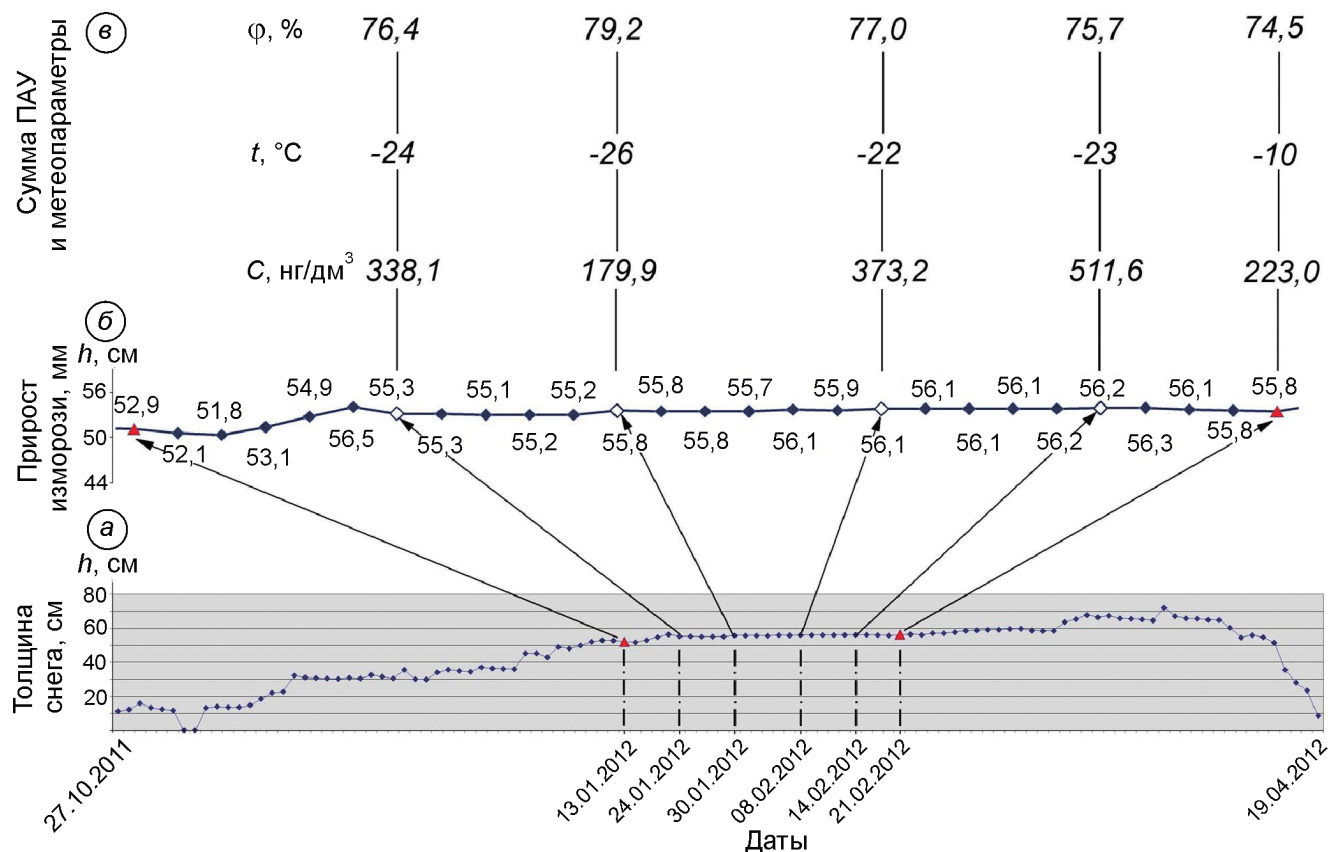
*Содержание ПАУ* в снеговой воде определяли на основе методик РД 52.44.590–98 (определение массовой концентрации приоритетных полициклических ароматических углеводородов в атмосферных осадках и поверхностных водах методом обращённой жидкостной хроматографии) и ПНД Ф 14.2.4.70–96 (выполнение измерений массовой концентрации ПАУ в питьевых и природных водах методом ВЭЖХ). Погрешность измерения ПАУ в снеговой воде при доверительной вероятности  $P = 0,95$  составляет 65% для диапазона измерений 5–20 нг/дм<sup>3</sup> и 45% для диапазона 20–100 нг/дм<sup>3</sup>. Полученную из проб верхнего слоя снега с поверхностной изморозью талую воду фильтровали через мембранный фильтр «Millipore» диаметром 47 мм с размером пор 0,45 мкм. Содержание полициклических ароматических углеводородов определяли как сумму в образцах талой воды и в твёрдом остатке после его фильтрования. Экстракцию ПАУ с фильтров проводили при температуре 25 °С хлористым метиленом (квалификация «ос.ч.») с УЗ-обработкой экстракционной системы на УЗ-ванне Branson 5510 (США). Из талых вод ПАУ экстрагировали *n*-гексаном с помощью механического экстрактора ЭЛ-1 («Сибэккоприбор», Россия). Полученные экстракты объединяли и упаривали на концентраторе Кудерна–Даниша («Supelco», США).

Для устранения примесей, затрудняющих идентификацию ПАУ, проводили разделение экстрактов методом колоночной хроматографии, применяя оксид алюминия 2–3-й степени активности по Брокману («Fluka», кат. № 06300). В составе элюэнтных смесей использовали *n*-гексан и хлористый метилен. Оба реактива марки «ос.ч.». Чистоту контролировали по отсутствию пиков на хроматограмме холостой пробы. Для приготовления эталонных растворов ПАУ применяли стандартную смесь 14 ПАУ фирмы «Supelco» с концентрациями каждого компонента 100–2000 мкг/см<sup>3</sup>. За время наблюдений динамику изменчивости содержания индивидуальных ПАУ в верхнем слое снега при образовании оценивали графически.

*Наблюдения за кристаллообразованием поверхностной изморози* зимой 2011/12 г. проводили с 13 января по 21 февраля параллельно со снегомерными наблюдениями, которые предусматривали ежедневное измерение толщины снежного покрова. График, характеризующий снегонакопление зимой 2011/12 г., приведён на рис. 2, а. Отдельно показан прирост толщины снега за счёт образования изморози во время наблюдений в период между снегопадами (см. рис. 2, б). Как следует из приведённого графика, с 24 января по 21 февраля нарастание снежного покрова составило 5–10 мм, что «укладывалось» в величину отбираемого верхнего слоя снега с поверхностной изморозью (18 мм). Поэтому изменчивость суммарного содержания ПАУ в еженедельных пробах снеговой воды ( $C$ , нг/дм<sup>3</sup>, см. рис. 2, в) в зависимости от прироста поверхностной изморози свидетельствует о связи кристаллообразования с сигналом ПАУ в верхнем слое снега.

*Синоптическая характеристика условий образования поверхностной изморози.* По данным журнала наблюдений кристаллообразование поверхностной изморози фиксировалось в утренние часы при ясной безоблачной погоде. В первый период (13.01–24.01.2012 г.) было шесть дней с поверхностной изморозью, во второй (24.01–30.01.2012 г.) – пять, в третий (30.01–08.02.2012 г.) – шесть, в четвёртый (08.02–14.02.2012 г.) – четыре и в пятый (14.02.–21.02.2012 г.) – два дня. Как правило, кристаллообразование поверхностной изморози проходило при низкой температуре ( $t$ , °С, см. рис. 2, в), слабом ветре и относительной влажности менее 80% ( $\varphi$ , %, см. рис. 2, в).

*Формирование нанорельефа снежного покрова при кристаллообразовании поверхностной изморози.* Стяжения агрегатов и сростков пирамидальных кристаллов поверхностной изморози (рис. 3, I а, б) создают бугорковатый нанорельеф, напоминающий поверхность лимонной корки (см. рис. 3, I в). Когда в образовании нанорельефа участвуют игольчатые агрегаты, «собранные» из пирамидальных кристаллов изморози (см. рис. 3, II а, б), снежная поверхность приобретает «пушистый» вид (рис. 3, II в) с характерным нанопрофилем (врезка: см. рис. 3, II в), при этом существенно возрастает шерохо-



**Рис. 2.** Графики нарастания и схода снежного покрова зимой 2011/12 г. (а), прироста снежной толщи в период между снегопадами с 13.01 по 21.02 (б), сопряжённые с метеопараметрами и динамикой изменчивости суммарных значений ПАУ (в)

**Fig. 2.** Graphs of snow cover growth and descent in the winter of 2011/12 (а), increase in snow cover between snowfalls from January 13 to February 21 (б), coupled with meteorological parameters and dynamic variability of total PAU values (в)

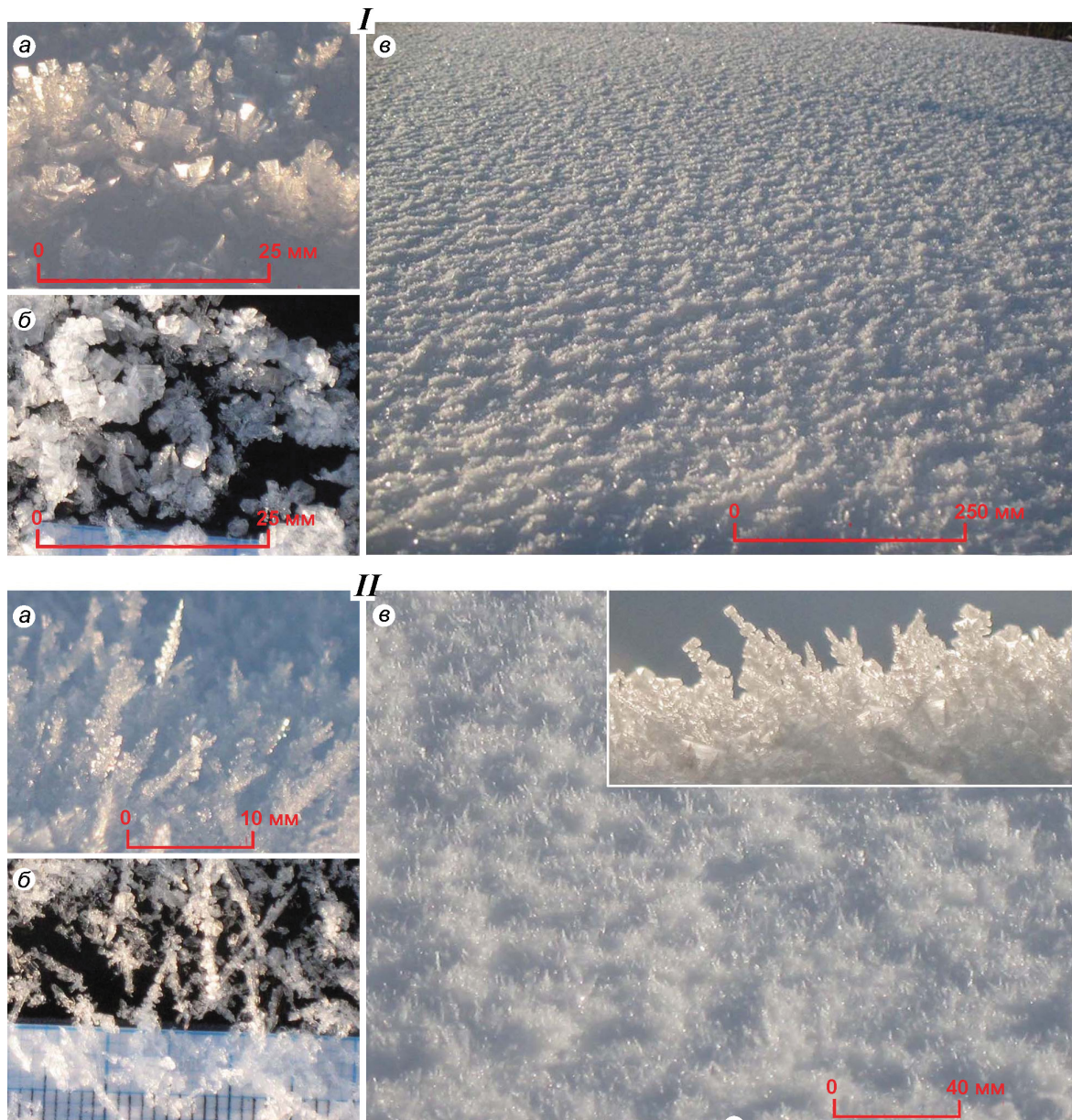
ватость снежного покрова. В результате поверхность взаимодействия приснежного слоя воздуха со снежным покровом увеличивается.

*Микроморфологическая характеристика кристаллов поверхностной изморози.* При наблюдениях за кристаллообразованием поверхностной изморози рассматривались микроморфологические отличия кристаллов. Выполнено описание трёх форм (рис. 4).

Первая форма – пирамидальные формы микрокристаллов изморози, образующиеся в условиях ускоренного роста, когда фронт кристаллизации локализуется вдоль рёбер или вершин кристаллов [20]. Разрастание новых слоёв роста на ребрах и вершинах опережает зарождение новых слоёв на гранях, поэтому кристаллы поверхностной изморози часто имеют вид ступенчатых пирамид (см. рис. 4, а, б). Быстрый массопе-

ренос вещества к фронту кристаллизации в зону роста способствует разрастанию гранных слоёв и вместо пирамиды роста формируются пирамидальные полости (см. рис. 4, в), а разрастание гранных слоёв приводит к появлению бокаловидных форм кристаллов изморози (см. рис. 4, г). В природе их появление – не редкость [21, 22].

Вторая форма – игольчатые кристаллы. При ускоренном вершинном росте появляются «вершинники» – игольчатые кристаллы изморози (см. рис. 4, д, е). На рёбрах игольчатых микрокристаллов изморози часто фиксируется зарождение кристаллов новой генерации. Механизм их образования, по Д.П. Григорьеву [23], таков: вновь отлагающееся вещество идёт не на рост кристалла предыдущей генерации, а даёт начало формированию нового кристалла. Часто такие вторичные мелкие кристаллы изморози закла-



**Рис. 3.** Фототаблица форм нанорельефа, образующихся на поверхности снежного покрова при кристаллообразовании поверхностной изморози (фотографии выполнены М.П. Тентюковым):

*I* – нанорельеф «лимонная корка»; *II* – нанорельеф «пушистый» (пояснения см. в тексте)

**Fig. 3.** Forms of nanorelief, formed on the surface of the snow cover during the frost precipitation (photos by M.P. Tentyukov):

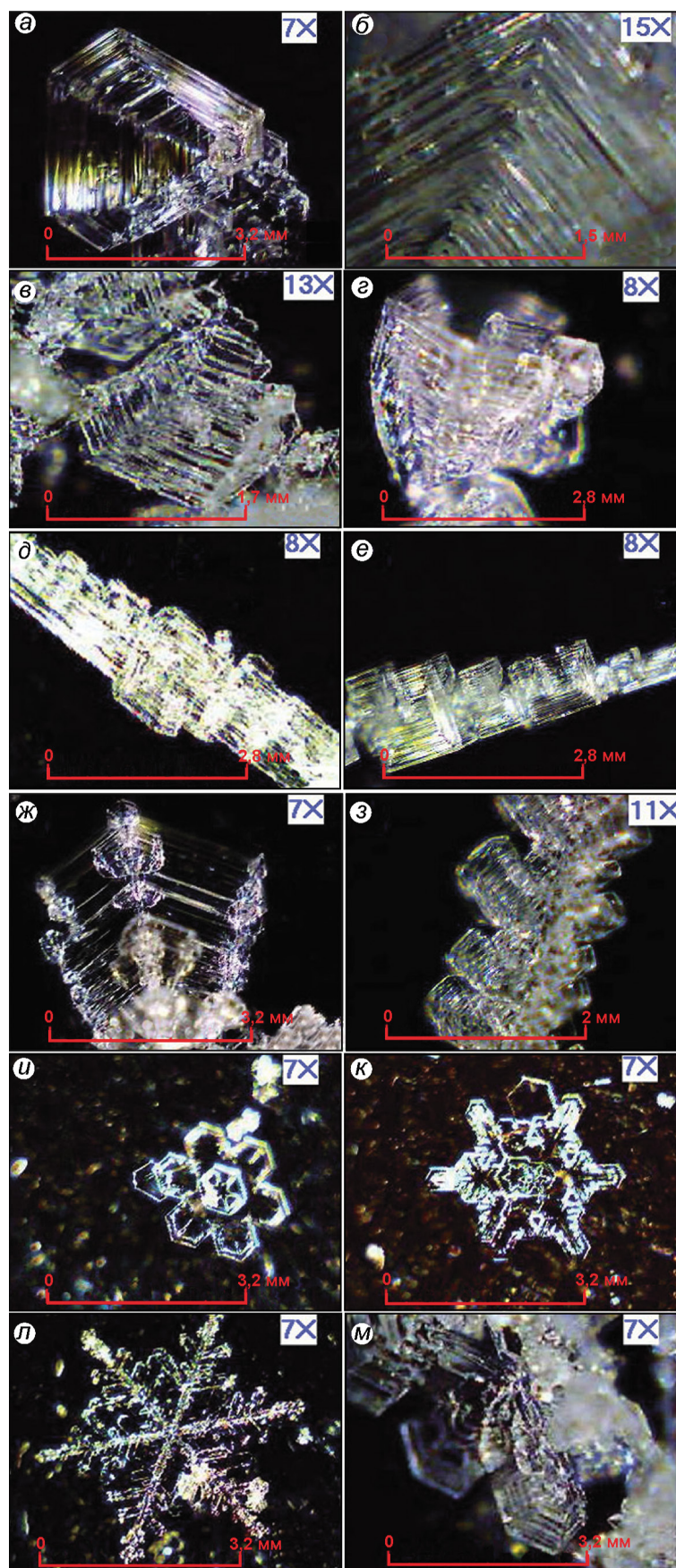
*I* – «lemon peel» nanorelief; *II* – «fluffy» nanorelief (explained see in the text)

дываются на рёбрах первичных пирамидальных и игольчатых кристаллов (см. рис. 4, ж, з).

Третья форма, встречающаяся чаще всего, – расщеплённые лучевые кристаллы (см. рис. 4, и, к, л). Расщеплённый кристалл построен из отдельных частей, которые веером расходятся на небольшие углы. При достижении определённого размера кристалла из его концевых частей на-

чинают развиваться новые мелкие обособленные зародыши вторичных кристаллов в виде плоских пирамидальных кристаллов (см. рис. 4, м).

*Динамика изменчивости содержания индивидуальных ПАУ в верхнем 18-миллиметровом слое снега при кристаллообразовании поверхностной изморози* представлена на рис. 5. Количественный и качественный анализ состава ПАУ в верхнем слое



**Рис. 4.** Фототаблица, характеризующая микроморфологические отличия кристаллов поверхностной изморози:

пирамидальной (*a–z*) и игольчатой (*д–z*) форм и расщеплённые лучевые кристаллы (*и–м*) (пояснения в тексте) (фотографии выполнены М.П. Тентюковым)

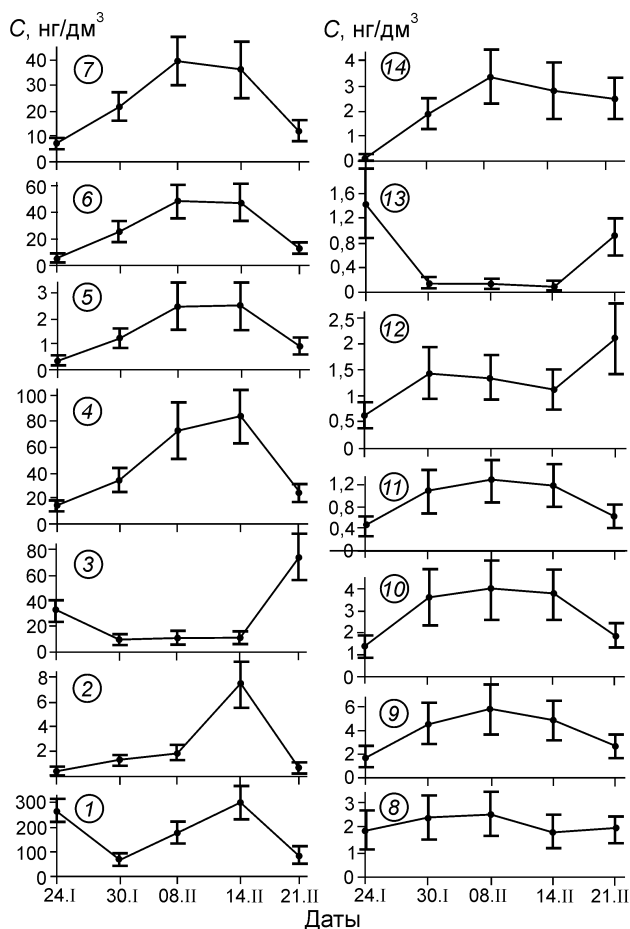
**Fig. 4.** Micromorphological differences of crystals of frost:

pyramidal (*a–z*) and needle-shaped (*д–z*) forms and split radiation crystals (*и–м*) (explained in the text) (photos by M.P. Tentyukov)

снега с поверхностной изморозью показал, что в пробах снеговой воды преобладают преимущественно нафталин (30–80%), флуорен, фенантрен, флуорантен, пирен (3–30%), а также хризен и бенз[б]флуорантен (1,5–3%). Тяжёлые 5–6-ядерные ПАУ входят в отдельную группу соединений, характеризующихся концентрациями в следовых количествах ( $1,5 < n = 1,5\%$ ). Это – аценафтен, антрацен, бенз[а]антрацен, бенз[к]флуорантен, бенз[а]пирен, дибенз[а, h]антрацен, бенз[ghi]перилен. Расчёт суммы ПАУ показал, что во вторую неделю наблюдений величина суммарного показателя оказалась самой низкой за весь период наблюдений (см. рис. 2, в). При этом «главный виновник» данного обстоятельства – нафталин. Причина столь резкого снижения его содержания в верхнем слое снега с поверхностной изморозью пока не понятна.

При сравнительном анализе особенностей динамики временной изменчивости загрязнения поверхности снега индивидуальными ПАУ выяснилось, что из-за резкого (в несколько порядков) различия их содержания в пробе невозможно изобразить все ПАУ вместе в одном масштабе на одном графике. Поэтому сравнивали ход кривых изменчивости содержания отдельно для каждого соединения по дням опробования. Принимается, что совпадение рисунка кривых группы индивидуальных ПАУ может быть отражением реальных процессов накопления ПАУ при образовании поверхностной изморози, а не ошибкой анализа.

На рис. 5 по характеру изменения содержания индивидуальных ПАУ услов-



**Рис. 5.** Динамика изменчивости содержания ПАУ в верхнем 18-миллиметровом слое снега с поверхностной изморозью,  $\text{нг/дм}^3$ :

1 – нафталин; 2 – аценафтен; 3 – флуорен; 4 – фенантрен; 5 – антрацен; 6 – флуорантен; 7 – пирен; 8 – бенз[а]антрацен; 9 – хризен; 10 – бенз[б]флуорантен; 11 – бенз[к]флуорантен; 12 – бенз[а]пирен; 13 – дибенз[а;h]антрацен; 14 – бенз[ghi]перилен

**Fig. 5.** Dynamics of variability of PAH content in the upper 18 mm layer of snow,  $\text{ng/dm}^3$ :

1 – naphthalene; 2 – acenaphthene; 3 – fluorene; 4 – phenanthrene; 5 – anthracene; 6 – fluoranthene; 7 – pyrene; 8 – ben[a]anthracene; 9 – chrysene; 10 – benz[b]fluoranthene; 11 – benz[k]fluoranthene; 12 – benz[a]pyrene; 13 – dibenz[a; h]anthracene; 14 – benz[ghi]perylene

но можно выделить две группы. Первая группа, самая многочисленная, образована низкомолекулярными полиаренами (нафталин, аценафтен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз[а]антрацен, хризен, бенз[б]флуорантен, бенз[к]флуорантен) с включением бенз[ghi]перилена, относящегося к тяжёлым 6-ядерным ПАУ. На рис. 5 это кривые 1, 2, 4–11 и 14 соответственно. Эту группу отличает устойчивое суммарное на-

растание содержания в течение четырёх недель наблюдений. Отметим, что нафталин несколько выпадает из этого тренда, но только вначале. В последнюю неделю наблюдений для всей группы фиксируется резкое снижение содержания в верхнем слое снега с поверхностной изморозью, которое, возможно, обусловлено изменением ветрового режима и метеоусловий.

Во вторую группу включены бенз[а]пирен, флуорен и бенз[ghi]периле (на рис. 5 это кривые 3, 12, 13 соответственно). Для данной группы характерно, что максимальные содержания для её представителей совпадают с первой и последней неделями наблюдений.

*К механизму выведения тонкодисперсных ПАУ из приземного воздуха.* Важно отметить, что все идентифицированные в снеговой воде низкомолекулярные полиарены мало растворимы, поэтому имеют небольшое сродство к воде. Между тем, исследования термодинамики микрочастиц показали, что размер частицы можно рассматривать как эквивалент температуры; её размер представляет собой активную переменную, определяющую, наряду с другими термодинамическими переменными, состояние системы и её реакционную способность (увеличение растворимости, сдвиг химического равновесия) [24]. Следовательно, с увеличением степени дисперсности кристаллов ПАУ их растворимость при взаимодействии с облачными каплями будет возрастать. Тогда можно предположить следующее.

Известно, что точка замерзания растворов, согласно закону Рауля, снижается пропорционально молярной концентрации растворённого вещества (для таких растворов точка замерзания лежит ниже  $0\text{ }^\circ\text{C}$ ). И когда температура системы переходит через  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , растворённые соединения остаются в жидком (субохлаждённом) состоянии. При дальнейшем снижении температуры происходит криогенная дегидратация раствора, в результате которой выделяется кристаллическая фаза в виде объёмного льда и жидкая в виде субохлажденного концентрированного раствора соли. Последующее понижение температуры системы приводит к образованию твёрдой эвтектической смеси – криогидратов, представляющих собой двухфазную систему из тонкодисперсной смеси кристаллов солей и льда. Предполагается, что оптическая плотность чистого объёмного льда и эвтектической смеси, состоящей из взаи-



мопроникающих областей окристаллизованного растворённого вещества и льда, различны. В результате на поверхности граней ледяных кристаллов изморози в отражённом свете эта зона видна в виде чередования полосок — штриховки Фореля (см. рис. 4 а, б). В Гляциологическом словаре [25] штриховка Фореля описывается как «тонкая прямолинейная ребристость на поверхностях ледяных кристаллов, связанная с выходами базисных плоскостей. Возникает при возгонке льда или в условиях слабого таяния с немедленным испарением талой воды, отражая разницу в скорости таяния и возгонки льда в пределах базисных плоскостей и в промежутках между ними. Ш. Ф. наблюдается на кристаллах льда любого генезиса, однако ярче всего выступает при кристаллизации воды, богатой растворимыми примесями. Впервые зарисована Л. Агассисом в 1847 г.; названа именем Ф. Фореля, снявшего со штриховки оттиск на воск». Однако в таком контексте невозможно объяснить наличие штриховки у бокаловидных форм кристаллов изморози (см. рис. 4, з). Вполне возможно, что штриховка Фореля на поверхности граней кристаллов изморози отражает двухфазную систему, состоящую из тонкодисперсной смеси кристаллов солей и льда. Предполагается, что для чистого и загрязнённого снега штриховка Фореля будет различаться, но данная гипотеза требует проверки.

Между тем, известно, что снежный покров в любых условиях, даже при самой низкой температуре, излучает длинноволновую радиацию (собственное тепло), а также имеет высокую способность отражать солнечную радиацию, что способствует сильному выхолаживанию снежного покрова и возникновению инверсии температур (снеговая инверсия, по [26]). Кроме того, поверхность снежного покрова характеризуется не только высокой отражательной и излучательной способностью [27], но и оказывает иссушающее влияние на приземный слой воздуха [28]. При наличии градиента температуры и влажности снежный покров, вбирая в себя из приземного слоя воздуха избыток влаги, инициирует нисходящую миграцию воздуха. В результате формируется устойчивый массоперенос водяных паров по направлению к снежному покрову. Данное обстоятельство вызывает сток тонкодисперсных кристаллов ПАУ из приземной атмосферы в составе криогидратов, а также их участие в образовании

изморози на поверхности снега. Процесс сопровождается появлением сигнала аэрогенной аномалии ПАУ на поверхности снежного покрова.

### Заключение

Кристаллы атмосферного льда играют определённую роль при выведении из атмосферы тонкодисперсных кристаллов ПАУ. Процесс начинается в атмосфере при взаимодействии тонкодисперсных кристаллов ПАУ с облачными субохлаждёнными каплями атмосферной влаги и продолжается на поверхности снега при образовании изморози. В ходе наблюдений за кристаллообразованием изморози на поверхности снега в период между снегопадами установлены три формы микрокристаллов поверхностной изморози: пирамидальные, игольчатые и расщеплённые лучевые. Микрокристаллы поверхностной изморози активно участвуют в формировании нанорельефа снежного покрова. Наносероховатость, обусловленная микрокристаллами поверхностной изморози, увеличивает поверхность взаимодействия приснежного слоя воздуха со снежным покровом, что способствует появлению сигнала ПАУ в самом верхнем слое снега в период между снегопадами. При изучении динамики временной изменчивости загрязнения индивидуальными ПАУ при опробовании верхнего слоя снега с поверхностной изморозью обнаружены две группы этих соединений. Самой многочисленной группой оказались низкомолекулярные полиарены (нафталин, аценафтен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз[а]антрацен, хризен, бенз[б]флуорантен, бенз[к]флуорантен). Их отличает устойчивое суммарное нарастание содержания в течение четырёх недель наблюдений. Во вторую группу вошли бенз[а]пирен, флуорен и бенз[ghi]перилен. Для данной группы характерно, что максимальные содержания для её представителей совпадают с первой и последней неделями наблюдений. Поскольку условия образования кристаллов поверхностной изморози возникают чаще, чем для выпадения снегопада, верхний тонкий слой снега с поверхностной изморозью может стать информативным объектом опробования при выявлении углеводородного загрязнения снежного покрова в перерывах между снегопадами.

## Литература

## References

1. Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 223 с.
2. Клар Э. Полициклические углеводороды. Т. 1. / Пер. с англ. М.: Химия, 1971. 442 с.
3. Baek S., Field R., Goldstone M., Kirk P., Lester J., Perry R. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior // *Water, Air, and Soil Pollution*. 1991. V. 60. P. 279–300.
4. Pratt G.C., Herbrandson C., Krause M.J., Schmitt C., Lippert C.J., McMahon C.R., Ellickson K.M. Measurements of gas and particle polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air at urban, rural and near-roadway sites // *Atmospheric Environment*. 2018. V. 179. P. 268–278.
5. Tian Y.Z., Li W.H., Shi G.L., Feng Y.C., Wang Y.Q. Relationships between PAHs and PCBs, and quantitative source apportionment of PAHs toxicity in sediments from Fenhe reservoir and watershed // *Journ. of Hazardous Materials*. 2013. V. 248. P. 89–96. doi: org/10.1016/j.jhazmat.2012.12.054.
6. Сает Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П., Смирнова Р.С., Башаркевич И.Л., Онищенко Т.Л., Павлова Л.Н., Трефилова Н.Я., Ачкасов А.И., Саркисян С.Ш. Геохимия окружающей среды. М.: Недра, 1990. 335 с.
7. Lei Ying D., Wania F. Is rain or snow a more efficient scavenger of organic chemicals? // *Atmospheric Environment*. 2004. V. 38. Is. 22. P. 3557–3571. doi: 10.1016/j.atmosenv.2004.03.039.
8. Herbert B.M., Halsall C.J.O., Villa S., Fitzpatrick L., Jones K.C.O., Lee R.G., Kallenborn R. Polychlorinated naphthalenes in air and snow in the Norwegian Arctic: a local source or an Eastern Arctic phenomenon? // *Science of the Total Environment*. 2005. V. 342. № 1–3. P. 145–160. doi: 10.1016/j.scitotenv.2004.12.029.
9. Мазин И.П. О классификации облаков по их фазовому строению. Индекс фазового строения облаков // *Метеорология и гидрология*. 2001. № 11. С. 5–10.
10. Ивлев Л.С., Довгалюк Ю.А. Физика атмосферных аэрозольных систем. СПб.: НИИХ СПбГУ, 1999. 258 с.
11. Теоретические основы инженерной геологии. М.: Недра, 1985. 288 с.
12. Hock C., Schmidt M., Kuhnen R., Bartels C. Calorimetric observation of the melting of free water nanoparticles at cryogenic temperatures // *Physical Review Letters*. 2009. V. 103. № 7: 073401. doi: 10.1103/PhysRevLett.103.073401.
13. Голубев В.Н. Роль аэрозольных частиц в зарождении атмосферного льда // *Метеорология и гидрология*. 2015. № 12. С. 19–28.
14. Hobbs P.V. Ice physics. Oxford: Clarendon Press, 1974. xvii, 837 p. doi: org/10.3189/S0022143000030847.
1. Rovinsky F.Ya., Teplitskaya T.A., Alekseeva T.A. *Fonovyy monitoring politsiklicheskih aromaticheskikh uglevodorodov*. Background monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons. Leningrad: Gidrometeoizdat, 1988: 223 p. [In Russian].
2. Klar A. *Politsiklicheskiye uglevodorody*. Polycyclic hydrocarbons. Translation from English. Moscow: Chemistry, 1971: 442 p. [In Russian].
3. Baek S., Field R., Goldstone M., Kirk P., Lester J., Perry R. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior. *Water, Air, and Soil Pollution*. 1991, 60: 279–300.
4. Pratt G.C., Herbrandson C., Krause M.J., Schmitt C., Lippert C.J., McMahon C.R., Ellickson K.M. Measurements of gas and particle polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air at urban, rural and near-roadway sites. *Atmospheric Environment*. 2018, 179: 268–278.
5. Tian Y.Z., Li W.H., Shi G.L., Feng Y.C., Wang Y.Q. Relationships between PAHs and PCBs, and quantitative source apportionment of PAHs toxicity in sediments from Fenhe reservoir and watershed. *Journ. of Hazardous Materials*. 2013, 248: 89–96. doi: org/10.1016/j.jhazmat.2012.12.054.
6. Sayet Yu.Ye., Revich B.A., Yanin Ye.P., Smirnova R.S., Basharkevich I.L., Onishchenko T.L., Pavlova L.N., Trefilova N.Ya., Achkasov A.I., Sarkisyan S.Sh. *Geokhimiya okruzhayushchey sredy*. Environmental Geochemistry. Moscow: Nedra, 1990: 335 p. [In Russian].
7. Lei Ying D., Wania F. Is rain or snow a more efficient scavenger of organic chemicals? *Atmospheric Environment*. 2004, 38 (22): 3557–3571. doi: 10.1016/j.atmosenv.2004.03.039.
8. Herbert B.M., Halsall C.J. O., Villa S., Fitzpatrick L., Jones K.C.O., Lee R.G., Kallenborn R. Polychlorinated naphthalenes in air and snow in the Norwegian Arctic: a local source or an Eastern Arctic phenomenon? *Science of the Total Environment*. 2005, 342 (1–3): 145–160. doi: 10.1016/j.scitotenv.2004.12.029/.
9. Mazin I.P. *O klassifikatsii oblakov po ikh fazovomu stroeniyu. Indeks fazovogo stroeniya oblakov*. On the classification of clouds according to their phase structure. Index of the phase structure of clouds. *Meteorology and Hydrology*. 2001, 11: 5–10. [In Russian].
10. Ivlev L.S., Dovgalyuk Yu.A. *Fizika atmosferynykh aerazol'nykh sistem*. Physics of atmospheric aerosol systems. St. Petersburg State University, 1999. 258 p. [In Russian].
11. *Teoreticheskiye osnovy inzhenernoy geologii*. Theoretical foundations of engineering geology. Moscow: Nedra, 1985: 288 p. [In Russian].
12. Hock C., Schmidt M., Kuhnen R., Bartels C. Calorimetric observation of the melting of free water nanoparticles at cryogenic temperatures. *Physical Review Letters*. 2009, 103 (7): 073401. doi: 10.1103/PhysRevLett.103.073401.
13. Golubev V.N. The role of aerosol particles in the formation of atmospheric ice. *Meteorologiya i gidrologiya*. *Meteorology and Hydrology*. 2015, 12: 19–28. [In Russian].
14. Hobbs P.V. Ice physics. Oxford: Clarendon Press, 1974, xvii: 837 p. doi: org/10.3189/S0022143000030847.
15. Golokhvast K.S., Kupriyanov A.N., Manakov YU. A., Nikiforov P.A., Chayka V.V., Gul'kov A.N. Atmospheric suspensions of the Karakansky coal mine of Kuzbass: particle size analysis. *Ekologiya cheloveka*. *Human Ecology*. 2014, 10: 19–24. [In Russian].

15. Голохваст К.С., Куприянов А.Н., Манаков Ю.А., Никифоров П.А., Чайка В.В., Гульков А.Н. Атмосферные взвеси Караканского угольного разреза Кузбасса: гранулометрический анализ // Экология человека. 2014. № 10. С. 19–24.
16. Cort A., Scot T.M. Atmospheric nanoparticles // Rev. Mineral. Geochem. 2001. V. 44. № 1. P. 293–349. doi: 10.2138/rmg.2001.44.08.
17. Тентюков М.П. Морозное конденсирование диоксида серы и загрязнение поверхности снега // Метеорология и гидрология. 2011. № 12. С. 29–35.
18. Электронный ресурс: метеоданные ВНИИ ГМИ-МЦО Росгидромета. <http://meteo.ru/data>.
19. Тентюков М.П. Патент № 2554303 Российская Федерация, МПК G 01 W 1/14 (2006.01). Способ измерения нарастающих отложений сублимационного льда-инея на поверхности снежного покрова. Заявитель и патентообладатель Институт биологии Коми НЦ УрО РАН. № 2013121714; заявл. 08.05.2013; опубл. 27.06.2015. Бюл. № 18. 10 с.: ил.
20. Тентюков М.П. Атлас форм кристаллов поверхностной изморози (результаты стационарных наблюдений сезонного снежного покрова). Сыктывкар: Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина, 2019. 19 с. Деп. в ВИНТИ 28.06.2019, № 51 - В2019.
21. Дублянский В.Н., Кадебская О.И., Лавров И.А., Лаврова Н.В., Пятунин М.С., Кадебский Ю.В., Никифорова И.А., Худеньких К.О., Дублянская Г.Н., Катаев В.Н., Молоштанова Н.Е., Паньков Н.Н., Шувалов В.М., Максимович Н.Г., Назарова У.В., Мавлюдов Б.Р. Кунгурская ледяная пещера: опыт режимных наблюдений / Ред. В.Н. Дублянский. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 375 с.
22. Войтеховский Ю.Л. 12 этюдов на темы кристалломорфологии, минералогии и петрографии. Апатиты: Изд-во К & М, 2011. 204 с.
23. Григорьев Д.П. Онтогенез минералов. Львов: Изд-во Львовского ун-та, 1961. 284 с.
24. Юшкин Н.П. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества и проблемы наноминералогии // Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества. СПб.: Наука, 2005. С. 10–61.
25. Гляциологический словарь / Ред. В.М. Котляков. Л.: Гидрометеоздат, 1984. 528 с. <http://www.slovopedia.com/26/216/1661801.html>.
26. Рихтер Г.Д. Снежный покров, его формирование и свойства. М.: Изд-во АН СССР, 1945. 120 с.
27. Кузьмин П.П. Физические свойства снежного покрова. Л.: Гидрометеоздат, 1957. 179 с.
28. Рихтер Г.Д. Роль снежного покрова в физико-географическом процессе // Тр. Ин-та географии АН СССР. Вып. 40. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1948. 171 с.
16. Cort A., Scot T.M. Atmospheric nanoparticles. Rev. Mineral. Geochem. 2001, 44 (1): 293–349. doi: 10.2138/rmg.2001.44.08.
17. Tentyukov M.P. Frosty condensation of sulfur dioxide and pollution of the snow surface. *Meteorologiya i gidrologiya*. Meteorology and Hydrology. 2011, 12: 29–35. [In Russian].
18. Elektronnyy resurs: meteodannyye VNII GMI-MTSo Rosgidrometa. Electronic resource: weather data of the Institute of Hydrometeorology and Geotechnical Analysis of Roshydromet. <http://meteo.ru/data>. [In Russian].
19. Tentyukov M.P. Patent № 2554303 Rossiyskaya Federatsiya, MPK G 01 W 1/14 (2006.01). *Sposob izmereniya narastayushchikh otlozheniy sublimatsionnogo l'da-ineya na poverkhnosti snezhnogo pokrova*. Patent № 2554303 Russian Federation, IPC G 01 W 1/14 (2006.01). The method of measuring the growing deposits of freeze-frost ice on the snow cover surface. the applicant and the patent holder Institute of Biology Komi Scientific Center Ural branch Russian Academy of Science. № 2013121714; apply 08.05.2013; published 27.06.2015, 18: 10 p. [In Russian].
20. Tentyukov M.P. *Atlas form kristallov poverkhnosti izmorozhi (rezul'taty statsionarnykh nablyudeniy sezonnogo snezhnogo pokrova)*. Atlas of surface hoarfrost crystals' forms (results of seasonal snow cover stationary observations). Syktyvkar: Pitirim Sorokin Syktyvkar State University, 2019: 19 p. Dep. in VINITI 28.06.2019. № 51 - B2019. [In Russian].
21. Dublyanskiy V.N., Kadebskaya O.I., Lavrov I.A., Lavrova N.V., Pyatunin M.S., Kadebskiy YU.V., Nikiforova I.A., Khuden'kikh K.O., Dublyanskaya G.N., Katayev V.N., Moloshtanova N.Ye., Pan'kov N.N., Shuvalov V.M., Maksimovich N.G., Nazarova U.V., Mavlyudov B.R. *Kungurskaya ledyanaya peshchera: opyt rezhimnykh nablyudeniy*. Kungur Ice Cave: Regime Observation Experience. Ed. V.N. Dublyansky. Ekaterinburg: Ural Branch of RAS, 2005: 375 p. [In Russian].
22. Voytekhovskiy Yu.L. *12 etyudov na temy kristallomorfologii, mineralologii i petrografii*. 12 studies on the topics of crystal morphology, mineralogy and petrography. Apatity: K & M Publishing House, 2011: 204 c. [In Russian].
23. Grigoryev D.P. *Ontogeniya mineralov*. Ontogeny of minerals. Lvov: University of Lvov publishing, 1961: 284 p. [In Russian].
24. Yushkin N.P. Ultra- and a microdisperse condition of mineral substance and a problem of nanomineralogy. *Nanomineralogiya. Ul'tra- i mikrodispersnoye sostoyaniye mineral'nogo veshchestva*. Nanomineralogy. Ultra- and microdispersed state of the mineral substance. St.Petersburg: Science, 2005: 10–61. [In Russian].
25. *Glyatsilogicheskiy Slovar'*. Glaciological Glossary. Ed. V.M. Kotlyakov. Leningrad: Gidrometeoizdat, 1984: 528 p. [In Russian]. <http://www.slovopedia.com/26/216/1661801.html>
26. Rikhter G.D. *Snezhnyy pokrov, yego formirovaniye i svoystva*. Snow cover, its formation and properties. Moscow: Publishing House of the USSR Academy of Sciences, 1945: 120 p. [In Russian].
27. Kuz'min P.P. *Fizicheskiye svoystva snezhnogo pokrova*. Physical features of snow cover. Leningrad: Gidrometeoizdat, 1957: 179 p. [In Russian].
28. Rikhter G.D. The role of snow cover in the physiographic process. *Tr. In-ta geografii AN SSSR*. Vyp. 40. Tr. Institute of Geography AN USSR. Release. 40. Moscow-Leningrad: Russian Academy of Sciences, 1948: 171 p. [In Russian].