

УДК 551.510.4

*Посвящается д-ру хим. наук, профессору
Владимиру Андреевичу Михайлову,
человеку чести и слова, выдающемуся ученому*

Элементный состав атмосферных аэрозолей как глобальная инварианта

С. З. КАРДАНОВ

*Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы,
ул. Озерная, 46, Москва 119361 (Россия)*

E-mail: savatage08@mail.ru

(Поступила 02.08.13; после доработки 16.04.14)

Аннотация

Рассмотрены примеры элементного состава атмосферных аэрозолей в различных точках Земного шара и установлена его связь со средним уровнем пригородного фона (СУПФ). Приведены данные по концентрациям СУПФ для 49 элементов и расчетные данные регрессионного анализа. Показано, что в целом глобальный атмосферный аэрозоль характеризуется постоянством элементного состава и отличается лишь степенью разбавления (или концентрирования) в зависимости от региона исследования.

Ключевые слова: атмосферный аэрозоль, СУПФ

ВВЕДЕНИЕ

Атмосферный аэрозоль – важная геохимическая составляющая атмосферы, которая оказывает влияние на климатические факторы и биосферу. Принято считать, что его количественный и качественный элементный состав изменяется в зависимости от природных условий местности и наличия антропогенных источников загрязнения. Соответственно, чем дальше от источника загрязнения, тем чище воздух. При этом сам элементный состав рассматривается как функция коэффициента обогащения элементов относительно их средних содержания в земной коре.

Как показано в работах [1, 2], концентрации отдельных элементов атмосферного аэрозоля могут заметно различаться в зависимости от региона планеты. Однако *общий элементный состав атмосферного аэрозоля, характеризующий совокупностью отношений*

концентраций элементов друг к другу, является глобальной постоянной, неизменной в пространстве и времени. По крайней мере, такая картина наблюдалась во второй половине XX в. При этом сам элементный состав может рассматриваться как функция многомерного вектора среднего уровня пригородного фона ($C_{\text{СУПФ}}$). В работе [1] приведены концентрации СУПФ для 49 элементов, которые представляют собой усредненные значения из минимально зарегистрированных в воздухе пригородных зон ряда городов Европы, Америки, Азии, Африки, а также некоторых городов Сибири, $\text{нг}/\text{м}^3$: S 6000, Si 1300, Cl 760, Fe 520, Ca 460, Al 420, Mg 400, K 350, Na 300, Pb 140, Ti 84, F 80, Zn 63, Cu 40, Mn 30, Ba 13, Ni 10, Cr 5, Br 4.8, Sr 4.7, Rb 3.3, V 2.5, As 2.4, Cd 2, Mo 2, I 1.4, Se 1.3, Ce 1, Ru 0.7, W 0.7, La 0.6, Hg 0.55, Co 0.55, Ag 0.54, Sb 0.53, Ga 0.5, Sc 0.3, Cs 0.23, Th 0.2, U 0.2, Sm 0.082, Ta 0.05, Hf 0.045, Yb

0.037, Eu 0.033, In 0.025, Re 0.02, Au 0.01, Lu 0.003. Выбор данных концентраций в качестве универсальной характеристики в виде вектора СУПФ основан на сопоставлении двух независимых оценок: 1) анализа обширных литературных данных по элементному составу атмосферных аэрозолей в различных пригородных зонах нашей планеты ($C_{\text{СУПФ}}^{\text{лит}}$) и 2) результатов нейтронно-активационного анализа, проведенного в пригородных зонах и на территории городов Сибири при благоприятных метеорологических условиях – Новосибирск, Новокузнецк и Кемерово ($C_{\text{СУПФ}}^{\text{сиб}}$). Регрессионный анализ дает уравнение линии регрессии:

$$\lg C_{\text{СУПФ}}^{\text{сиб}} = 0.06 + 0.97 \lg C_{\text{СУПФ}}^{\text{лит}}$$

с коэффициентом корреляции, равным 0.98. Это позволяет рассматривать две независимые оценки в качестве двух приблизительно равнозначных оценок СУПФ как глобального вектора и предполагать, что средний состав аэрозоля на уровне СУПФ в мире практически одинаков [1, 2].

Указанное выше правило соблюдается и на территории самих городов при условии благоприятных метеорологических условий и достаточно длительного (сезонного, годового) отбора проб, который обеспечивает необходимую статистическую обработку результатов измерений. И, конечно, речь не идет об аэрозолях непосредственно вблизи источников выброса.

В связи с вышесказанным целесообразно провести анализ современных данных по элементному составу атмосферных аэрозолей для подтверждения установленных закономерностей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами исследованы данные по элементному составу атмосферных аэрозолей в ряде стран на рубеже XX и XXI вв. При сопоставлении измеренных концентраций элементов с данными СУПФ выявлены устойчивые корреляционные связи. Они обнаруживаются при анализе уравнений линий регрессии при построении логарифмических зависимостей вида

$$\lg C_{i,N} = a(N) + b \lg C_{\text{СУПФ},i} \quad (1)$$

где $C_{i,N}$ и $C_{\text{СУПФ},i}$ – концентрация i -го элемента в регионе N и соответствующая компонента вектора $C_{\text{СУПФ}}$. Эти связи можно оце-

нить с помощью коэффициента достоверности аппроксимации R^2 (квадрат коэффициента корреляции) и среднеквадратического отклонения (СКО) σ от линии регрессии (табл. 1). Коэффициент регрессии b представляет собой тангенс угла наклона линии регрессии (прямой); он стремится к единице и показывает наличие взаимосвязи между СУПФ и элементным составом аэрозоля в рассматриваемом регионе. Коэффициент a представляет собой отрезок, который отсекает прямая на оси ординат; он стремится к нулю и характеризует степень загрязнения аэрозоля воздуха в регионе по сравнению с СУПФ [3].

Когда коэффициент b незначительно отличается от единицы, справедливо уравнение

$$C_{i,N} = 10^{a(N)} C_{\text{СУПФ},i} \quad (2)$$

Таким образом, разные регионы отличаются лишь степенью разбавления (или, наоборот, концентрирования) глобального аэрозоля. Например, для Южного полюса $a_{\text{ю/п}} \approx -3$, а для Ташкента в конце 1970-х годов $a(N) \approx 2$. Это означает, что при практически одинаковом составе аэрозоля (пропорциональности $C_{i,N}$ и $C_{\text{СУПФ},i}$) воздух на Южном полюсе примерно в 1000 раз чище по сравнению с СУПФ, а воздух Ташкента – в 100 раз грязнее [1, 4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из данных табл. 1, атмосферный аэрозоль в различных точках земного шара имеет ясно выраженную связь с СУПФ. В Индонезии, по данным 1996 г., коэффициент b почти не опускается ниже значения 0.9. Это характерно и для городов (даже такого крупного, как Джакарта), и для прибрежных областей, несмотря на повышенное содержание хлора здесь из-за приноса с моря. Пробы отбирались весной на высоте 1.5 м от поверхности земли в течение 1.5–2 ч со скоростью прокачки воздуха 20 л/мин [5]. Данные территории отличаются необычно высокими концентрациями хрома в воздухе, причем на побережье они выше, нежели в городах. По мнению исследователей, это обусловлено почвенным происхождением хрома. Аналогичная ситуация наблюдается на северо-западе Китая.

В России, по данным масс-спектрометрического и рентгенофлуоресцентного анализа

ТАБЛИЦА 1

Вид уравнений линий регрессии и их оценка для различных регионов Земли на рубеже XX и XXI вв.

Уравнение линии регрессии типа $y = bx + a$	R^2	Место отбора проб, высота над уровнем моря	Количество определенных элементов	СКО (σ)
Индонезия (1996 г., Cr**)				
$y = 0.902x + 0.078$	0.665	Карита (побережье)	14	0.53
$y = 0.898x + 0.060$	0.824	Джакарта (город)	14	0.35
$y = 1.019x + 0.035$	0.840	Бандунг (город), 709 м	14	0.37
$y = 1.100x - 0.510$	0.893	Йогиакarta (город), 116 м	14	0.31
$y = 0.898x - 0.088$	0.647	о. Бали (побережье)	14	0.55
Арктика (1985–1995 г.)				
$y = 0.892x - 0.587$	0.848	арх. Северная Земля	29, Au**(6)	0.53
$y = 0.888x - 0.141$	0.919	о. Врангеля	29	0.38
$y = 1.112x - 0.664$	0.902	ст. "Северный полюс-28"	16	0.38
$y = 1.147x - 0.963$	0.799	Баренцево море	16, Na**(6)	0.74
Россия, ж/д Москва-Владивосток (2004–2005 гг.)				
$y = 1.025x + 0.551$	0.897	Восточно-Европейская равнина, осень	40	0.54
$y = 0.946x + 0.175$	0.866	То же, весна	42	0.58
$y = 1.107x + 0.458$	0.932	Средний Урал, осень	42	0.46
$y = 1.013x + 0.042$	0.871	То же, весна	40	0.59
$y = 0.967x + 0.545$	0.902	Западно-Сибирская равнина, осень	43	0.48
$y = 1.040x + 0.102$	0.923	То же, весна	42	0.47
$y = 0.984x + 0.560$	0.908	Горы Южной Сибири, Забайкалье, осень	42	0.49
$y = 0.983x - 0.022$	0.923	То же, весна	39	0.46
$y = 1.133x + 0.219$	0.918	Амуро-Зейская равнина, осень	37	0.49
$y = 0.981x - 0.103$	0.922	То же, весна	37	0.44
Россия, прибрежная территория оз. Байкал (1990–1993 гг.)				
$y = 0.905x + 0.097$	0.942	пос. Листвянка, зима	28	0.30
$y = 0.978x + 0.356$	0.954	То же, весна	29	0.34
$y = 0.985x - 0.052$	0.953	То же, лето	28	0.27
$y = 0.957x - 0.058$	0.947	То же, осень	28	0.34
$y = 0.947x - 0.104$	0.969	ст. Обсерватория, зима, 750 м	24	0.25
$y = 0.942x - 0.012$	0.966	То же, лето, 750 м	23	0.23
Северо-запад Китая (1994 г.)				
$y = 0.795x + 0.340$	0.789	Ледник, Тянь-Шань (горы), 3370 м	13	0.43
$y = 0.799x + 0.270$	0.773	оз. Бостен, 1048 м	15	0.46
$y = 0.905x + 0.820$	0.763	Юлай, Такла-Макан (пустыня)	15, Sc**(250)	0.44
$y = 0.956x + 1.088$	0.765	Руокъянг, Такла-Макан, 885 м	14, Sc**(65)	0.32
$y = 0.818x + 1.235$	0.725	Кимо, Такла-Макан, 1240 м	13	0.45
$y = 0.893x + 0.828$	0.807	Минфенг, Такла-Макан, 1410 м	14	0.44
$y = 0.880x + 0.445$	0.765	Эрайдэйк, Кунь-Лунь (горы), 2150 м	13	0.46
$y = 0.809x + 1.057$	0.747	Ютян, Такла-Макан, 1390 м	15	0.47
$y = 0.874x + 0.720$	0.777	Тулэйк, Такла-Макан, 1720 м	14	0.48
$y = 0.884x + 1.477$	0.686	Хотан, Такла-Макан, 1420 м	13, Sc**(800)	0.58
$y = 0.993x + 0.840$	0.824	р. Юрункаш, Такла-Макан, 2150 м	14, Sc**(130)	0.55
$y = 0.792x + 2.057$	0.65	Яркант, Такла-Макан, 1315 м	13, Sc**(2300)	0.58
$y = 0.842x + 0.589$	0.695	Ташкуртан, Памир (горы), 3010 м	14	0.56
Куба (2007 г.)				
$y = 0.875x + 0.075$	0.739	Гавана (город)	13, V**(15), Br*(4)	0.49
Бангладеш (2002–2003 гг.)				
$y = 0.805x + 0.729$	0.704	Дакка (город)	15, Br*(8), Zn*(10)	0.41
Мексика (1994 г.)				
$y = 0.934x + 0.634$	0.662	Мехико (город, северо-восток)	13, V**(20), Cr*(14), Ca*, Si*(15)	0.56
$y = 0.916x + 0.700$	0.691	Мехико (город, юго-запад)	13, V**(150), Cr*(17), Ca*, Si*(10)	0.51

* Элементы, концентрации которых значительно превысили СУПФ (в скобках указана кратность).

** Элементы, концентрации которых значительно превышали СУПФ и были исключены из анализа.

2004–2005 г. для более чем 40 элементов, на всей территории вдоль железной дороги Москва – Владивосток с запада на восток прослеживается тесная связь атмосферного аэрозоля с СУПФ. Видно (см. табл. 1), что коэффициент b мало отличается от единицы. Судя по значениям коэффициента a , осенью аэрозоль довольно устойчив и в среднем в 3.5 раза загрязненнее по сравнению с пригородным фоном, за исключением восточной части страны (см. табл. 1). Весной концентрации элементов изменчивы, но в целом по величине они близки к уровню пригородного фона или даже ниже него – так вдоль железной дороги в Забайкалье и на Дальнем Востоке. Пробы отбирались на высоте 4 м от полотна железной дороги с расходом воздуха $12 \text{ м}^3/\text{ч}$ в течение 1 ч и более. В каждом регионе отобрано не менее семи проб; далее проводилось усреднение [7].

На прибрежной территории оз. Байкал элементный состав атмосферных аэрозолей, по данным нейтронно-активационного анализа для широкого спектра элементов, также имеет качественное сходство с данными СУПФ (рис. 1). Коэффициент регрессии близок к единице, а коэффициент разбавления – к нулю. При этом весной, когда количество осадков минимально, а земля слабо покрыта растительностью, атмосферный аэрозоль наиболее загрязнен. По мнению исследователей, это

обусловлено поступлением в воздух эрозивной почвенной пыли. В то же время зимой на этой территории атмосферный аэрозоль обогащен элементами Sb, As, Co и некоторыми редкоземельными металлами из-за сжигания топлива в отопительный сезон. Исследования проводились на базе Лимнологического института СО РАН и Астрофизической обсерватории Института солнечно-земной физики СО РАН в 1990–1993 гг. Пробы отбирались стандартными методами, а усреднение проводилось по 3–24 образцам [8].

Весьма ценные данные для анализа были собраны на северо-западе Китая [9]. Судя по результатам, корреляционные связи между СУПФ и жесткими условиями пустыни и гор сохраняются, несмотря на то, что в южной части пустыни Такла-Макан пробы отбирались спустя несколько дней после песчаных бурь. Концентрации кальция и кремния в аэрозоле достигали 118 и $171 \text{ мкг}/\text{м}^3$ соответственно, что в сотни раз превышает показатели СУПФ. Аномально высокие концентрации скандия были исключены из анализа в местах его обнаружения (см. табл. 1). Примечательно, что в данном регионе пробы отбирались на различных высотных поясах (высота над уровнем моря $900\text{--}3500 \text{ м}$, см. табл. 1). Таким образом, можно предположить, что с высотой качественная устойчивость элемент-

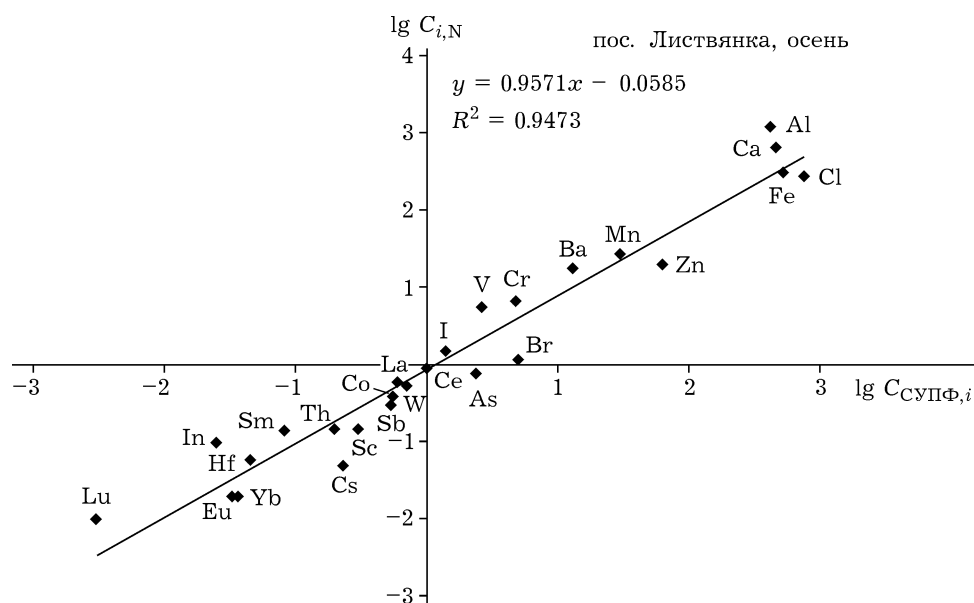


Рис. 1. Распределение элементов вдоль линии регрессии для проб, отобранных в пос. Листвянка.

ного состава атмосферных аэрозолей сохраняется. Пробы здесь отбирались летом на высоте 1.5 м от поверхности земли в течение 1.5–2 ч со скоростью прокачки воздуха 20 л/мин [9].

В крупных столицах различных стран зависимость между СУПФ и элементным составом аэрозолей прослеживается так же четко. Атмосферный аэрозоль в Гаване характеризуется повышенным содержанием ванадия, что связано со сжиганием топлива промышленными предприятиями и автотранспортом. Пробы на Кубе отбирались в течение 24 ч с расходом воздуха 20 л/мин каждый второй день на протяжении пяти месяцев с ноября по апрель [10]. Похожая картина наблюдается в Дакке (Бангладеш) и Мехико (Мексика). В Дакке пробы отбирались в течение 6–20 ч с расходом воздуха 15–17 л/мин два дня в неделю на протяжении одного года [11]. В Мехико пробы отбирались в течение 6 ч один раз в неделю на протяжении четырех месяцев одновременно в разных частях города [12] (рис. 2). Высокие концентрации в аэрозоле кремния, кальция и железа связаны с общей запыленностью атмосферы больших городов. Пробы атмосферных аэрозолей в столицах, на северо-западе Китая и в Индонезии анализировались методом рентгеновской флуоресценции с возбуждением пучком ускоренных протонов (PIXE-анализ).

Анализ данных табл. 1 показывает, что коэффициент достоверности аппроксимации в среднем равен 0.8, что свидетельствует о хорошем приближении результатов измере-

ний к линейной зависимости. Величина среднеквадратического отклонения результатов измерений от линии регрессии в среднем близка к 0.5, что согласуется с указанными ранее оценками естественной вариабельности отдельных компонентов сопоставляемых векторов концентраций [1].

Необходимо заметить, что на результаты анализа сильно влияет количество определенных элементов. Кроме того, при анализе состава атмосферных аэрозолей часто наблюдаются значительно повышенные концентрации отдельных элементов по сравнению с СУПФ. Точки, соответствующие этим элементам, заметно отклоняются от линии регрессии, искажая общую картину распределения остального спектра элементов. Это объясняется локальными особенностями региона рассмотрения. Однако надо также учитывать, что стремление к симметричному выравниванию элементов вдоль линии регрессии требует определенного времени и объема разбавления воздушных масс и что такое явление в основном имеет место при небольшом количестве определенных элементов, когда недостаточно данных для отыскания компенсирующих точек.

Так, в работе [1] при построении логарифмической зависимости для Южного полюса из анализа были исключены бром, йод, натрий и ртуть, поскольку в их содержание значительный вклад вносит море. Высокое содержание ртути в Антарктиде, вероятно, связано с ее вымораживанием из набегающих низкоширотных воздушных потоков. По этой причине глобальное потепление грозит повышением концентрации ртути в глобальном аэрозоле.

Для оценки обогащения атмосферного аэрозоля по отдельному компоненту можно использовать формулу, предложенную В. А. Михайловым:

$$dM_i = VdC_i + (VC_i/t_i)dt \quad (3)$$

где M_i – суммарное поступление i -го элемента в объеме V за время dt .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, стабильность атмосферного аэрозоля по всему миру может служить индикатором устойчивого развития и, видимо, связа-

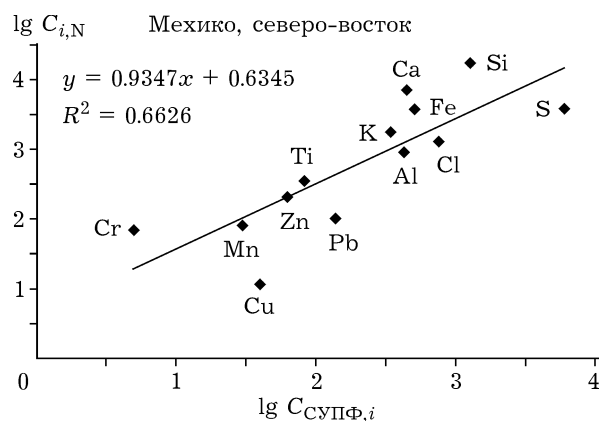


Рис. 2. Распределение элементов вдоль линии регрессии для проб, отобранных в Мехико.

на с тем, что техногенное загрязнение атмосферы, способное заметно влиять на общую запыленность воздуха, в гораздо меньшей степени способно оказывать влияние на его общий элементный состав. Механизмы такой устойчивости подлежат исследованию и могут быть связаны с процессами самоорганизации. Таким образом, атмосферный аэрозоль образует единую устойчивую глобальную систему, которая может быть определена как *аэрозольсфера*.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Пушкин С. Г., Михайлов В. А. Компараторный нейтронно-активационный анализ. Изучение атмосферных аэрозолей. Новосибирск: Наука, 1989. 125 с.
- 2 Михайлов В. А., Пушкин С. Г., Арсиневич Е. А. // XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Рефераты докладов и сообщений № 3. СПб, 1998. С. 181–182.
- 3 Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 268 с.
- 4 Михайлов В. А., Карданов С. З. // Материалы международного науч.-техн. конф. “Устойчивое развитие. Рациональное природопользование. Технологии здоровья.” / под общей ред. В. П. Мешалкина. Тула: Изд-во “ТулГУ”, 2011. 103 с.
- 5 Makra L., Borbely-Kiss I., Koltay E., Sutikno // Acta Climat. Univers. Szegediensis. 1999. Tom 32–33. P. 65–76.
- 6 Виноградова А. А. Антропогенный атмосферный аэрозоль над морями Северного ледовитого океана: дисс. ... д-ра геогр. наук. Москва, 2004. 215 с.
- 7 Андропова А. М., Иорданский М. А., Минашкин В. М., Невский И. А., Обвинцев Ю. И., Трефилова А. В. // Обзорные доклады на заседании в РАН. Москва, 2007. С. 102–127.
- 8 Ходжер Т. В., Оболкин В. А., Потемкин В. Л., Томза У., Ран К. // Химия уст. разв. 1997. Т. 5, № 5. С. 547–551.
- 9 Makra L., Borbely-Kiss I., Koltay E., Chen Y. // Acta Climat. Univ. Szegediensis. 1999. Tom 32–33. P. 77–100.
- 10 Zayas G. P., Hernández I. P., Aruca M. R., Gala R. G., Esquivel E. M., Varona M. M., Arocha A. F., Ugalde F. A., Maldonado J. F. // Nucleus. 1999. No. 46. P. 27–33.
- 11 Begum B. A., Biswas S. K., Hopke P. K., Cohen D. D. // Aerosol and Air Quality Res. 2006. Vol. 6, No. 4. P. 334–359.
- 12 Paredes-Gutierrez R., Lopez-Suarez A., Miranda J., Andrade E., Gonzalez A. J. // Rev. Int. Contam. Ambient. 2009. Vol. 13, No. 2. P. 81–85.