

УДК 551.510.42

Вещественный и элементный состав приземного аэрозоля северо-западного побережья Кандалакшского залива Белого моря

Д.П. Стародымова¹, В.П. Шевченко¹, В.П. Сивонен², В.В. Сивонен^{2*}

¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН (ИО РАН)
117997, г. Москва, Нахимовский пр., 36

²Беломорская биологическая станция им. Н.А. Перцова МГУ
184042, Мурманская обл., Кандалакшский р-н, Главпочтамт, а/я 20

Поступила в редакцию 19.01.2016 г.

На северо-западном побережье Кандалакшского залива (Белое море) ведется постоянный отбор проб аэрозолей на фильтры. Материал с 30 аэрозольных фильтров, отобранный летом и осенью 2013 г. и весной 2014 г., был изучен методом сканирующей электронной микроскопии, элементный состав определялся методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. В летний период основная масса аэрозоля представлена частицами биогенного происхождения. Концентрации тяжелых металлов находятся на уровне, характерном для фоновых арктических районов. Распределение концентраций элементов в аэрозолях характеризуется наличием синхронных пиков концентраций отдельных групп элементов. Анализ обратных траекторий показал, что повышение концентраций Ni, Cu и др. наблюдается при поступлении воздушных масс с Кольского полуострова, что связано с деятельностью металлургических комбинатов.

Ключевые слова: аэрозоли, тяжелые металлы, медь, никель, дальний атмосферный перенос, обратные траектории; aerosols, heavy metals, copper, nickel, long-range atmospheric transport, backward trajectories.

Введение

Атмосферный перенос частиц является наиболее быстрым каналом поступления загрязняющих веществ в отдаленные районы [1–3]. Для окружающей среды Арктики этот способ переноса играет особенно большую роль [4, 5]. Исследования химического состава аэрозолей в российском секторе Арктики были начаты в середине 80-х гг. прошлого века на полярных станциях на Северной Земле и о. Врангеля [5, 6]. Обобщение более поздних исследований проведено в [7]. В последние годы интерес к изучению аэрозолей в арктическом и субарктическом регионах России возрос [8–14]. Во всех упомянутых исследованиях изучение химического состава аэрозолей было кратковременным, проводилось над акваторией арктических морей в ходе рейсов научно-исследовательских судов. Такой подход не позволяет выявить сезонные особенности атмосферного поступления тяжелых металлов. Для обеспечения долгосрочных исследований аэрозолей в прибрежной зоне северо-западного побережья Кандалакшского залива Белого моря на территории Беломорской

биологической станции им. Н.А. Перцова Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (ББС МГУ) (координаты 66°34' с.ш., 33°08' в.д.) регулярно ведется отбор проб аэрозолей [15]. Территория, на которой производится пробоотбор, находится на удалении от сильных источников загрязнения (расстояние до ближайшего города Кандалакши – 75 км), отопление на станции электрическое, поэтому место считается фоновым. Аэрозольные исследования, проводимые на базе ББС МГУ, включают в себя изучение органического и элементного углерода в аэрозолях [15], гранулометрического состава аэрозолей [16]. Для изучения нерастворимых частиц зимнего аэрозоля на ББС уже несколько лет в конце зимнего сезона проводится исследование состава снега [17], поскольку снег является природным накопителем всех аэрозольных выпадений за тот период, когда держится снежный покров.

Материалы и методы

Отбор проб атмосферного аэрозоля на станции осуществляется с помощью пробоотборника воздуха UAS-310 через фильтры размером 22,5 × 31 см, прибором предусмотрено использование различных типов фильтров (стекловолоконных, целлюлозных, кварцево-волоконных [18]). Скорость прокачки воздуха

* Дина Петровна Стародымова (d.smokie@gmail.com); Владимир Петрович Шевченко (vshevch@ocean.ru); Валентина Петровна Сивонен (sivonen2010@gmail.com); Вало Валович Сивонен (sivonen2010@gmail.com).

составляет 270 л/мин, время отбора отдельной пробы порядка недели, таким образом, за время пробоотбора прокачивается около 2500–3000 м³ воздуха. Из-за погодных условий на зиму работа прибора приостанавливается.

В данной статье приведены результаты исследования проб, отобранных на целлюлозные фильтры Whatman 41, на фильтре оседали частицы мельче 2,5 мкм (PM_{2,5}). Отбор исследованных проб проводился в 2013 г. (летом и осенью) и в 2014 г. (весной) – по 10 фильтров на каждое время года. Для определения вещественного состава аэрозолей кусочки фильтров размером 0,5 × 0,5 см были изучены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе VEGA 3 SEM (Tescan) с микрозондовой приставкой INCA Energy (Oxford Instruments).

Куски тех же фильтров размером 4 × 8 см были подвергнуты разложению смесью концентрированных кислот (азотной, плавиковой и хлорной), после чего полученный раствор был выпарен под инфракрасной лампой, а растворимый осадок доведен до нужного объема 3%-м раствором азотной кислоты. Определение элементного состава разложенных аэрозольных фильтров производилось методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе Agilent 7500. Были определены концентрации следующих металлов: V, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Zr, Cd, Sb, Cs, Y, Ba, La, Pr, Nd, Pb, Bi. Полученные концентрации в растворе были пересчитаны в концентрации в воздухе.

Результаты и их обсуждение

Вещественный состав аэрозольных частиц

По результатам СЭМ аэрозольные частицы можно разделить на четыре генетические группы (рис. 1):

- к биогенным частицам относятся споры, пыльца, фрагменты растительности;
- литогенные частицы представлены обломками минералов;
- среди антропогенных частиц выявлены сферы сгорания и сажевые агрегаты;
- морская соль среди аэрозольных частиц присутствует как примесь, образуя налет на других частицах, что выявляется при проведении микрозондового анализа.

Анализируя сезонное распределение частиц, можно отметить, что биогенные частицы наиболее распространены в пробах, отобранных летом, составляя до 80–90% объема аэрозольного материала (по визуальной оценке). Содержание биогенных частиц в весенних и осенних аэрозолях существенно ниже. Сажевые агрегаты и сферы сгорания присутствуют в аэрозолях в течение всех трех сезонов наблюдения.

Элементный состав аэрозолей

На рис. 2 представлены концентрации элементов в аэрозолях. Пики, которые образуют концентрации элементов, бывают как синхронными для многих элементов сразу, так и специфичными для одного или нескольких элементов. Сравнение с литературными данными (таблица) показывает, что средние концентрации микроэлементов соответствуют фоновому для арктических районов уровню [19, 20].

Для выявления связей между элементами были рассчитаны коэффициенты корреляции. Высокие коэффициенты корреляции получены для Cu и Ni (0,75), что говорит об общем источнике их поступления. Также выделяется кластер из литогенных элементов: Ga, Rb, Ba. Коэффициент корреляции между Ga и Rb составляет 0,78, а между Ga и Ba 0,92. Значимый коэффициент корреляции между Zn и Cd (0,59), возможно, объясняется не общим источником, а их химическим сродством. Свинец имеет значимые коэффициенты корреляции с цинком (0,61) и кадмием (0,53).

Для выявления источников поступления вещества были вычислены коэффициенты обогащения (КО) относительно среднего состава земной коры по формуле

$$КО = (\text{Эл.}/\text{Ga})_{\text{проба}} / (\text{Эл.}/\text{Ga})_{\text{з.к.}}$$

где (Эл./Ga) – это отношение концентрации элемента к концентрации галлия в данной пробе и в земной коре (з.к.) [21] соответственно. Галлий в данном случае был использован как индикатор литогенного источника. Если источник аэрозольного вещества близок по составу к среднему составу земной коры, то КО принимает значение, близкое к единице. Высокие (> 10) КО характерны для тех элементов, источник поступления которых значительно отличается по составу от земной коры (морские, биогенные, антропогенные аэрозоли). Для рубидия, стронция, цезия, бария и редкоземельных элементов КО находятся на уровне единицы. Наиболее высокие КО, превышающие 10 во всех пробах, характерны для следующих элементов: цинка (102), кадмия (270), сурьмы (321), свинца (62). Средние значения КО для никеля и меди также превышают значение 10 и составляют 37 и 52 соответственно, однако в выборке присутствуют пробы, не обогащенные медью и никелем. Это говорит о том, что источники свинца, цинка, кадмия и сурьмы поступают к месту наблюдений с разных направлений постоянно, в то время как источники меди и никеля локализованы.

Для выявления источников поступления металлов с помощью программы HYSPLIT были рассчитаны трехмерные обратные траектории [22] воздушных масс, приходящих в точку пробоотбора на уровне 20 м с шагом 12 ч для всего периода пробоотбора. Для летних месяцев рассчитывали трехсуточные траектории, для остальных – пятисуточные. Анализ обратных траекторий показал, что пробы, характеризующиеся пониженным КО для меди и никеля,

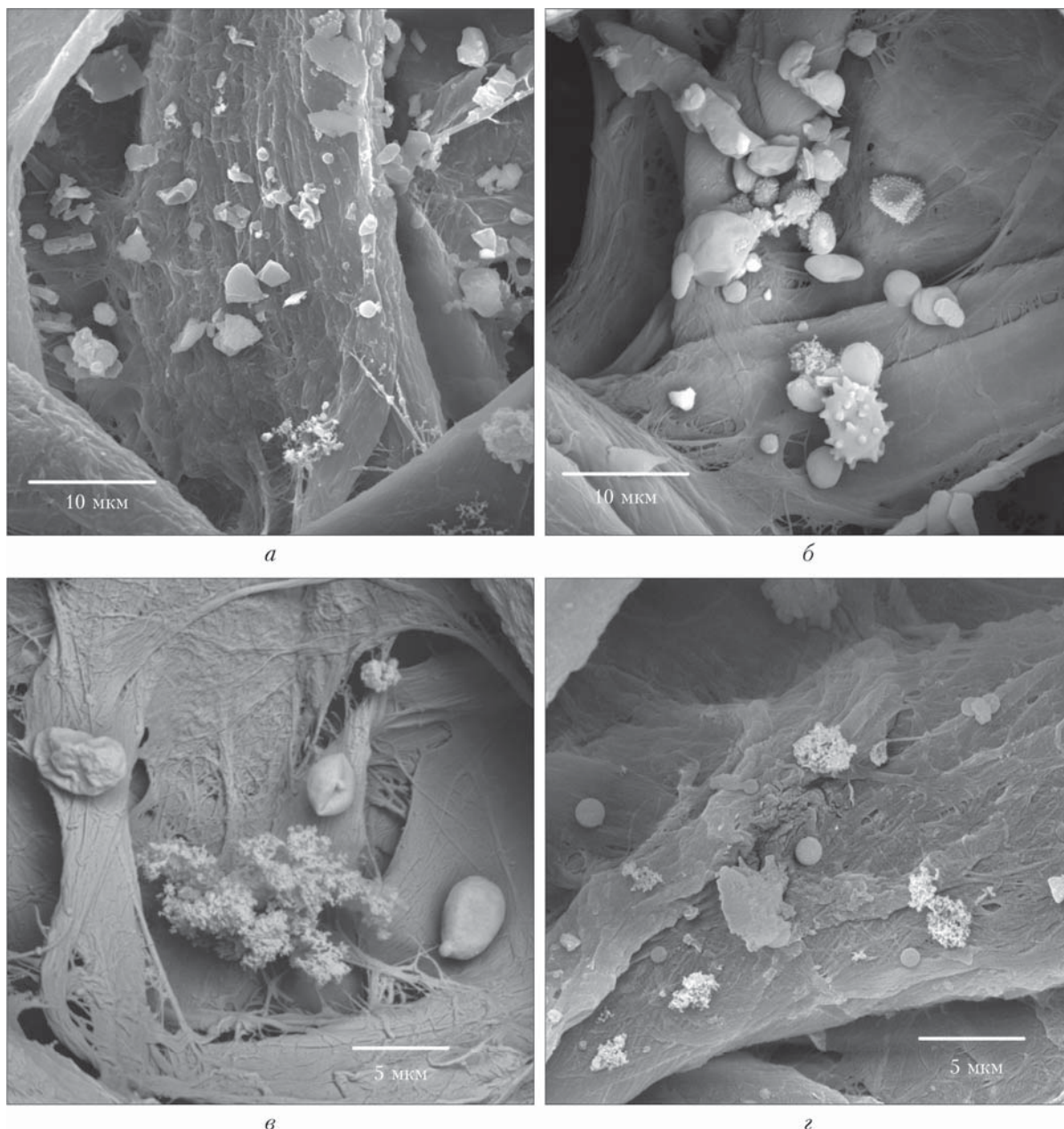


Рис. 1. СЭМ-изображения различных видов аэрозольных частиц: *а* – минеральные алюмосиликатные частицы; *б, в* – биогенные частицы (споры); *г* – сажевые агрегаты и сферы сгорания

были отобраны в те периоды, когда траектории воздушных масс не задевали металлургических объектов Кольского полуострова. Для этих же проб характерно отсутствие сфер сгорания по данным СЭМ.

На рис. 3 представлена взаимосвязь концентраций никеля и свинца в пробах. На этом графике все пробы условно делятся на три группы. Аналогичное распределение проб по трем группам характерно и для меди. Первая группа характеризуется повышенными концентрациями никеля и низкими концентрациями свинца, КО для никеля и меди в этой группе наиболее высоки (103 и 175 соответственно) (1); во второй группе высокие концентрации свинца соответствуют низким концентрациям никеля, а КО для никеля и меди ниже средних значений (16

и 32) (2). Для третьей группы характерны низкие концентрации как свинца, так и никеля, а КО для никеля и меди также ниже средних значений (22 и 10) (3). В то же время КО для свинца в пробах из этих трех групп равен соответственно 39, 51, 95. То есть свинец значительно обогащает пробы с низкими концентрациями элементов, что говорит о том, что он вымывается из атмосферы менее эффективно, чем другие элементы.

Анализ обратных траекторий показал, что каждая из трех групп характеризуется своим распределением обратных траекторий. Для первой группы характерны обратные траектории, проходящие через металлургические центры Кольского полуострова, для второй группы – обратные траектории, приходящие

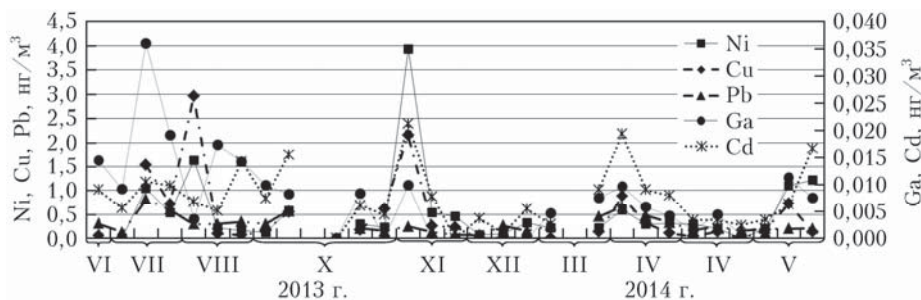


Рис. 2. Концентрации микроэлементов в аэрозольных частицах

Концентрации микроэлементов в различных арктических районах (нг/м³)

Район	V	Ni	Cu	Sb	Pb	Cd
Арктическая Финляндия [19]	0,79	0,97	14,10	0,14	4,62	—
Белое море [13]	—	0,40	7,60	—	0,12	0,02
Центральная Арктика, август–октябрь 1991 [20]	—	0,18	0,16	0,019	0,20	—
ББС МГУ (среднее, данная работа)	0,21	0,57	0,53	0,079	0,30	0,01

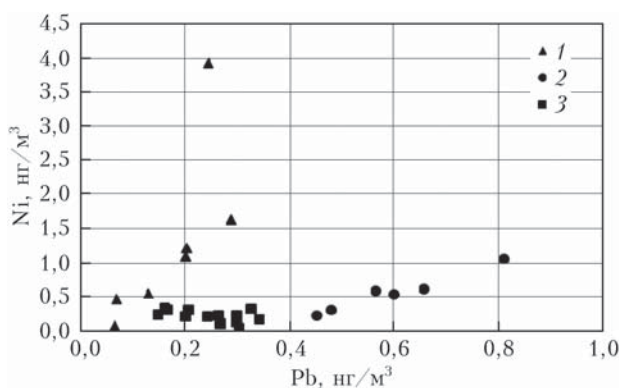


Рис. 3. Взаимосвязь концентрации никеля и свинца в аэрозолях

с южных и западных румбов, для третьей группы – обратные траектории, приходящие из высокоширотных регионов.

Заключение

Основным компонентом аэрозолей, отобранных в окрестностях ББС МГУ, в летний период являются биогенные частицы, осенью и весной относительная доля минеральной компоненты возрастает. Распределение антропогенных частиц (сажевых агрегатов и сфер сгорания) по сезонам равномерное. Концентрации тяжелых металлов в аэрозолях находятся на фоновом для арктических районов уровне. Корреляционный анализ позволил выявить группы элементов: 1) литогенную (галлий, рубидий, барий), 2) антропогенную, состоящую из двух подгрупп – с дальними источниками (свинец, цинк, кадмий) и с близко расположенными источниками (пара медь–никель). КО такими тяжелыми металлами, как свинец, цинк, сурьма, кадмий во всех пробах превышает значение 10, что говорит о дальнем атмосферном переносе и перемешивании этих металлов. Для меди и никеля источники поступления локализованы в западной части Кольского полуострова.

Авторы выражают признательность академику А.П. Лисицыну за ценные советы, А.А. Виноградовой за помощь в интерпретации результатов, А.Б. Цетлину за содействие в организации отбора проб, В.А. Карлову за проведение сканирующей электронной микроскопии, А.Ю. Бычкову за помощь в обработке проб. Работа выполнена при финансовой поддержке Программы 3 фундаментальных исследований Президиума РАН (проект «Седиментологические и биогеохимические исследования...»), РФФИ (грант № 14-05-00059) и лаборатории им. О.Ю. Шмидта (проект OSL-15-23).

1. Лисицын А.П. Процессы океанской седиментации. Литология и геохимия. М.: Наука, 1978. 392 с.
2. Кондратьев К.Я., Ивлев Л.С., Крапивин В.Ф. Свойства, процессы образования и последствия воздействия атмосферного аэрозоля: от нано- до глобальных масштабов. СПб.: ВВМ, 2007. 860 с.
3. Лисицын А.П. Аридная седиментация в Мировом океане: Рассеянное осадочное вещество атмосферы // Геол. и геофиз. 2011. Т. 52, № 10. С. 1398–1439.
4. Barrie L.A., Barrie M.J. Chemical components of lower tropospheric aerosols in the high Arctic: Six years of observation // J. Atmos. Chem. 1990. V. 11, iss. 3. P. 211–226.
5. Виноградова А.А. Микроэлементы в составе арктического аэрозоля (обзор) // Изв. АН. Физ. атмосф. и океана. 1993. Т. 29, № 4. С. 437–456.
6. Виноградова А.А., Малков И.П., Полиссар А.В., Храмов Н.Н. Элементный состав приземного атмосферного аэрозоля арктических районов России // Изв. АН. Физ. атмосф. и океана. 1993. Т. 29, № 2. С. 164–172.
7. Shevchenko V. The influence of aerosols on the oceanic sedimentation and environmental conditions in the Arctic // Ber. Polarforsch. 2003. N 464. 149 p.
8. Шевченко В.П., Штайн Р., Виноградова А.А., Бергхолтер У., Айкен Х., Колачек Й., Лисицын А.П., Смирнов В.В., Иванов Г.И. Элементный состав аэрозолей в приводном слое атмосферы над морем Лаптевых в июле–сентябре 1995 г. // Океанология. 2004. Т. 44, № 3. С. 505–513.
9. Польшкин В.В., Панченко М.В., Голобокова Л.П. Ионный состав приводного аэрозоля Белого моря в августе

- 2003–2006 гг. // Оптика атмосф. и океана. 2007. Т. 20, № 11. С. 998–1003.
10. Козлов В.С., Тихомиров А.Б., Панченко М.В., Шмаргунов В.П., Полькин В.В., Сакерин С.М., Лисицын А.П., Шевченко В.П. Оптические и микрофизические характеристики аэрозоля в прибрежной атмосфере Белого моря по данным одновременных корабельных и береговых измерений в августе 2006 г. // Оптика атмосф. и океана. 2009. Т. 22, № 8. С. 767–776; Kozlov V.S., Tikhomirov A.B., Panchenko M.V., Shmargunov V.P., Pol'kin V.V., Sakerin S.M., Lisitzin A.P., Shevchenko V.P. Optical and microphysical parameters of aerosol in the near-water atmosphere of the White Sea as assessed from the data of simultaneous ship-borne and coast-based measurements in August 2006 // Atmos. Ocean. Opt. 2009. V. 22, N 5. P. 517–526.
 11. Латишин В.Б., Чичаева М.А., Матвеева И.С., Чичаев А.Н., Колесников М.В., Сыроешкин А.В. Тяжелые металлы, алюминий и мышьяк в аэрозолях Атлантического, Северного Ледовитого океанов и европейских морей России // Исследовано в России. 2010. Т. 14, № 34. С. 393–403.
 12. Голобокова Л.П., Полькин В.В., Кабанов Д.М., Терпугова С.А., Чернов Д.Г., Читанина Е.В., Ходжер Т.В., Пецетаева О.Г., Панченко М.В., Сакерин С.М. Исследования атмосферного аэрозоля в Арктических районах России // Лед и снег. 2013. Т. 53, № 2(122). С. 129–136.
 13. Голубева Н.И., Бурцева Л.В., Матишов Г.Г., Ильин Г.В. Результаты измерений тяжелых металлов в атмосферных аэрозолях в открытых районах арктических морей в 2009–2010 гг. // Докл. АН. 2013. Т. 453, № 1. С. 72–75.
 14. Sakerin S.M., Bobrikov A.A., Bukin O.A., Golobokova L.P., Pol'kin Vas.V., Pol'kin Vik.V., Shmirko K.A., Kabanov D.M., Khodzher T.V., Onischuk N.A., Pavlov A.N., Potemkin V.L., Radionov V.F. On measurements of aerosol-gas composition of the atmosphere during two expeditions in 2013 along the Northern Sea Route // Atmos. Chem. Phys. 2015. V. 15. P. 12413–12443. DOI: 10.5194/acp-15-12413-2015.
 15. Шевченко В.П., Стародымова Д.П., Виноградова А.А., Лисицын А.П., Макаров В.И., Попова С.А., Сивонен В.В., Сивонен В.П. Элементный и органический углерод в атмосферном аэрозоле над северо-западным побережьем Кандалакшского залива Белого моря // Докл. АН. 2015. Т. 461, № 1. С. 70–74.
 16. Шевченко В.П., Пантюлин А.Н. Особенности гранулометрического состава аэрозолей на побережье Кандалакшского залива Белого моря в начале летнего сезона // Современные тенденции развития науки и технологий: сб. науч. тр. по материалам VIII Междунар. науч.-практ. конф. 30 ноября 2015 г. / Под общ. ред. Е.П. Ткачевой. Белгород: ИП Ткачева Е.П., 2015. № 8. Ч. 1. С. 81–86.
 17. Немировская И.А., Шевченко В.П., Стародымова Д.П., Титова А.М. Органические соединения и взвесь в снежно-ледяном покрове Белого моря и его побережья // Геология морей и океанов: Материалы XXI Междунар. науч. конф. (Школы) по морской геологии. Т. III. М.: ГЕОС, 2015. С. 244–248.
 18. Стародымова Д.П., Шевченко В.П., Филиппов А.С. Микроэлементный состав летнего аэрозоля побережья Белого моря (полуостров Киндо, Кандалакшский залив) // Геология морей и океанов: Материалы XXI Междунар. науч. конф. (Школы) по морской геологии. Т. III. М.: ГЕОС, 2015. С. 118–122.
 19. Laing J.R., Hopke P.K., Hopke E.F., Husain L., Dutkiewicz V.A., Paatero J., Viisanen Y. Long-term particle measurements in Finnish Arctic: Part I – Chemical composition and trace metal solubility // Atmos. Environ. 2014. V. 88. P. 275–284.
 20. Maenhaut W., Ducastel G., Leck C., Nilsson E.D., Heitzenberg J. Multielemental composition and sources of the high Arctic atmospheric aerosol during summer and autumn // Tellus. B. 1996. V. 48, iss. 2. P. 300–321.
 21. Rudnick R.L., Gao S. Composition of the Continental Crust // Treatise on Geochemistry / H.D. Holland, K.K. Turekian (eds.). Elsevier. 2003. V. 3. P. 1–63.
 22. Draxler R.R., Rolf G.D. HYSPLIT. NOAA Air Resources Lab. 2003. Mod access via NOAA ARL READY. URL: <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>.

D.P. Starodymova, V.P. Shevchenko, V.P. Sivonen, V.V. Sivonen. Material and elemental composition of near ground aerosols of north-western coast of the Kandalaksha Bay of the White Sea.

Continuous sampling of aerosols is carried out on the NW coast of the Kandalaksha Bay of the White Sea. Aerosol matter from 30 filters collected in summer and autumn 2013 and in spring 2014 was studied by scanning electron microscopy. Elemental composition of aerosol matter was determined by inductively-coupled plasma mass-spectrometry (ICP-MS). The major part of aerosol particles collected in summer is of biogenic origin. Heavy metal concentrations in aerosols are on the Arctic background level. The distribution of trace element concentrations is characterized by simultaneous peaks of different elements. Backward trajectory analysis shows increasing of Ni and Cu concentrations corresponding to air masses coming from western part of the Kola Peninsula. That suggests influence of smelters.