УДК 551.577

ВЕЩЕСТВЕННЫЙ И ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ НЕРАСТВОРИМЫХ ЧАСТИЦ В СНЕГЕ СЕВЕРО-ЗАПАДНОГО ПОБЕРЕЖЬЯ КАНДАЛАКШСКОГО ЗАЛИВА БЕЛОГО МОРЯ

Стародымова Д.П., Шевченко В.П., Боев А.Г.

Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, e-mail: d.smokie@gmail.com

Рассеянное осадочное вещество снега, отобранного в марте 2016 г. в районе Беломорской биологической станции им. Н.А. Перцова Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, было проанализировано методами сканирующей электронной микроскопии с энерго-дисперсионным анализатором химического состава и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Нерастворимые частицы в снеге представлены биогенными, литогенными и антропогенными частицами. Макроэлементный состав антропогенных частиц (сфер сгорания) отвечает среднему составу земной коры, как и состав отдельных литогенных частиц. Микроэлементный валовый состав взвешенного вещества снега также в целом соответствует составу земной коры. Однако содержание Ni, Cu, Cd, Sb, W, Pb, Bi, U в нерастворимой фазе снега выше, чем в земной коре. Эти элементы в основном поступают из антропогенных источников в результате дальнего атмосферного переноса в виде примеси, не образуя отдельную фазу. Наибольшее обогащение характерно для Cd, Bi, Pb и Sb.

Ключевые слова: рассеянное осадочное вещество, сканирующая электронная микроскопия, тяжелые металлы, естественные архивы, Белое море

MATERIAL AND ELEMENTAL COMPOSITION OF INSOLUBLE PARTICLES IN SNOW OF NORTH-WESTERN KANDALAKSHA BAY COAST OF THE WHITE SEA

Starodymova D.P., Shevchenko V.P., Boev A.G.

P.P. Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow, e-mail: d.smokie@gmail.com

Particulate matter of snow collected in March 2016 in locality of the White Sea Biological Station of M.V. Lomonosov Moscow State University was analyzed with scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectrometry and inductively-coupled plasma mass-spectrometry. Insoluble particles in snow are presented by biogenic, lithogenic and anthropogenic particles. Major-element composition of anthropogenic particles (combustion spheres) responds to average composition of the Earth's crust as well as composition of single lithogenic particles. Trace-elemental composition of particulate matter of snow corresponds to average composition of the Earth's crust too. At the same time Ni, Cu, Cd, Sb, W, Pb, Bi, U content in insoluble fraction is higher than in the Earth's crust. These elements commonly arrive from anthropogenic sources as result of long-term atmospheric transport as accompanying elements. The highest enrichment is typical to Cd, Bi, Pb and Sb.

Keywords: particulate matter, scanning electron microscopy, heavy metals, natural archives, White Sea

Снег вымывает из атмосферы и накапливает аэрозольные частицы, поэтому снежный покров является ценным природным архивом эолового вещества [1, 3, 4, 11]. Рассеянное осадочное вещество в снеге характеризует атмосферу в зимний период, когда окружающая суша покрыта снегом, водоемы льдом и возрастает влияние дальнего атмосферного переноса вещества [6, 8, 13, 15]. Отбор проб в конце зимнего сезона обеспечивает оценку атмосферного поступления нерастворимых частиц за период, когда земля была покрыта снегом.

Материалы и методы исследования

Исследования снега проводились в окрестностях Беломорской биологической станции им. Н.А. Перцова МГУ имени М.В. Ломоносова (ББС МГУ) (координаты 66° 34′ с.ш., 33°8′ в.д.). ББС МГУ располагается на северо-западном побережье Кандалакшского залива Белого моря, на удалении от источников антропогенных выбросов, отопление на станции электрическое, поэтому район можно считать фоновым. С 2010 г. на территории ББС МГУ ведется почти круглогодичный отбор аэрозолей [5, 9, 10]. Для характеристики зимнего аэрозоля в марте 2016 г. были отобраны 4 пробы снега. Отбор производился с поверхности припайного льда (3 пробы) и лесного озера (1 проба) в одноразовые полиэтиленовые мешки с помощью пластиковой лопаты во избежание загрязнения металлами. Снег собирался с площадок размером 1×1 м на всю глубину снежного покрова. В лаборатории снег был переложен в предварительно отмытые пластиковые баки и растапливался при комнатной температуре (около 1–2 суток). После растапливания снега был измерен суммарный объем полученной талой воды.

Рассеянное осадочное вещество снега было получено методом вакуумной фильтрации через два типа фильтров: ядерные лавсановые фильтры с диаметром пор 0,45 мкм для определения массовой концентрации взвеси (3 фильтра на каждую пробу) и кварцевоволоконные фильтры QMA (Whatman) для элементного анализа. Ядерные фильтры были предварительно взвешены на аналитических весах. Кварцевоволоконные фильтры перед использованием были прокалены при температуре 600 °C. Для каждого типа фильтров отмечался суммарный объем воды, прошедшей через фильтр. После фильтрации все фильтры были упакованы в чашки Петри и высушены в сушильном шкафу при 55 °C.

После высушивания ядерные фильтры были повторно взвешены, для каждой пробы была вычислена средняя массовая концентрация нерастворимых частиц. Для исследований нерастворимых частиц методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с определением элементного состава этих частиц использовались фрагменты тех же ядерных фильтров размером 5×5 мм, которые приклеивались на подложку из алюминиевой фольги и напылялись золотом. СЭМ проводилась на микроскопе VEGA 3 (Tescan). Химический состав частиц определялся с помощью микроанализатора Oxford X-MAX в диапазоне напряжений 0–20 кВ.

Кварцевоволоконные фильтры помещались в тефлоновые бюксы и подвергались разложению смесью концентрированных кислот (HF, HNO_3, $HClO_4$) вместе с материалом фильтра, затем были выпарены и разбавлены до нужного объема 3% раствором HNO_3. Для оценки точности анализа и полноты разложения материала вместе с пробами разлагались также чистые фильтры из той же партии, а также фильтры с добавлением соизмеримой навески геохимических стандартов СДО-1 и СДО-2. Содержание элементов в полученных растворах измерялось с помощью масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) Agilent 7500. Были измерены концентрации 38 элементов: Li, Be, Sc, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Cd, Sb, Ba, редкоземельных элементов (РЗЭ), Lu, Hf, Ta, W, Pb, Bi, Th, U. Полученные концентрации были пересчитаны на единицу массы сухого вещества. Масса рассеянного осадочного вещества на фильтре оценивалась, исходя из массовой концентрации в пробе и объема воды, прошедшей через кварцевоволоконный фильтр.

Результаты исследования и их обсуждение

Вещественный и элементный состав отдельных частиц. Средняя массовая концентрация нерастворимых частиц в снеге составила 0,64 мг/л, меняясь от 0,53 до 0,78 мг/л. Проведенная СЭМ нерастворимых частиц показала, что они подразделяются на три генетические группы:

1) биогенные;
2) литогенные;
3) антропогенные частицы.

Биогенные частицы представлены растительными волокнами, обломками створок диатомовых водорослей, спорами и пыльцой (рис. 1). Биогенные частицы составляют наиболее крупную фазу нерастворимых частиц в снеге (размеры отдельных биогенных частиц достигают 50–60 мкм), что позволяет предположить, что эти частицы местного происхождения.

Наиболее распространенной фазой в снеге являются литогенные частицы, которые представлены минеральными обломками и отдельными кристаллами различной степени окатанности (рис. 1). Среди минеральных частиц определены следующие минералы: кварц, пироксены, амфиболы, полевые шпаты, различные глинистые минералы (в том числе каолинит), карбонаты (кальцит и доломит), корунд. Размерность литогенных частиц находится в диапазоне от 0,5 до первых десятков мкм. Размерность более 10 мкм имеют только отдельные минеральные зерна, а основная минеральная масса представлена частицами размером менее 5 мкм. Анализ отдельных минеральных частиц (около 150 анализов) размером от 3 до 30 мкм показал, что макроэлементный состав частиц в среднем отвечает среднему составу земной коры [14] (рис. 2).

Антропогенные частицы распространены меньше, чем литогенные. Они представлены в основном сферами сгорания и, в меньшей степени, агрегатами сажи. Размер сфер сгорания составлял от 0,5 до 5 мкм, основная масса сфер сгорания находится в диапазоне размеров 0,5–2 мкм. Было проведено 28 определений элементного состава сфер сгораний. По макроэлементному составу сферы сгорания близки к среднему составу земной коры (рис. 2).

Вещественный состав нерастворимых частиц в снеге сходен с вещественным составом аэрозольных частиц, отобранных в окрестностях ББС МГУ в 2013–2014 гг. [5]. Основное отличие заключается в том, что в нерастворимых частицах снега существенно ниже содержание биогенной фазы, в особенности спор и пыльцы. Также в снеге в отличие от аэрозолей присутствуют створки диатомовых водорослей.

Было проведено сравнение полученных данных с вещественным составом нерастворимых частиц в снеге другого региона в водосборе Белого моря – Архангельской области [7]. Оно показывает, что для окрестностей ББС МГУ характерна существенно меньшая распространенность антропогенных частиц.

Микроэлементный состав нерастворимых частиц в снеге. Разброс содержания химических элементов в четырех пробах незначительный. Содержания химических элементов в нерастворимой фазе снега сравнили со средним составом сланцев [12] и со средним содержанием в земной коре [14]. Результаты представлены на рис. 3.

Профиль химических элементов в нерастворимой фазе снега по конфигурации похож на профили химических элементов в земной коре и в сланцах. Обращает на себя внимание более высокое содержание ряда элементов (Cu, Ni, Cd, Sb, W, Pb, Bi, U) в нерастворимой фазе снега по сравнению с земной корой и сланцами. Остальные элементы имеют близкие или более низкие содержания в снеге по сравнению с земной корой.

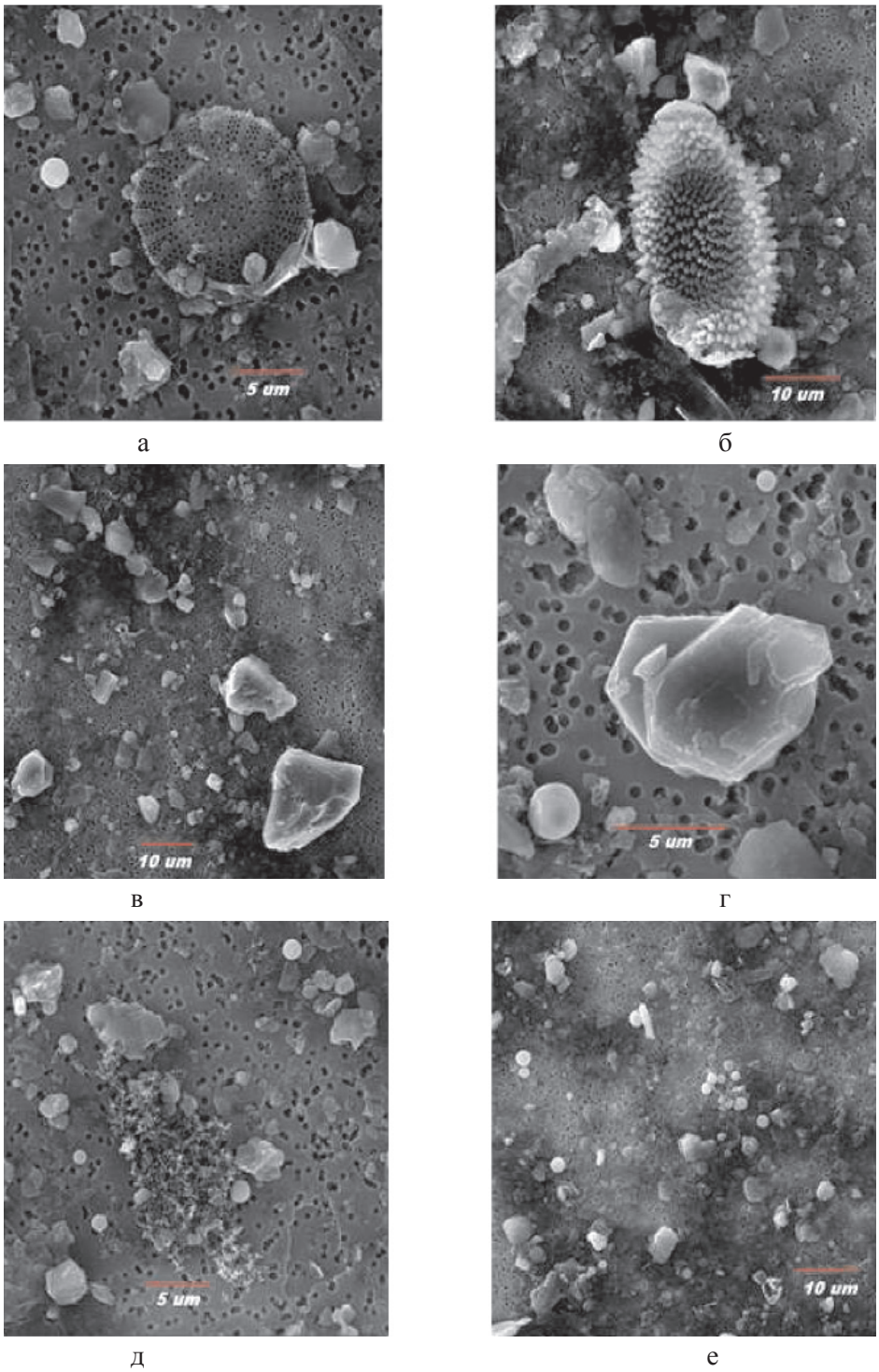

Рис. 1. СЭМ-изображения различных видов нерастворимых частиц снега:
а – створка диатомеи; б – пыльца; в – минеральные частицы; г – кристаллы диккита;
д – сажевый агрегат и сферы сгорания; е – сферы сгорания и минеральные частицы

Для выявления источников элементов были вычислены коэффициенты обогащения относительно среднего состава земной коры по формуле

$$КО = (Эл./Ga)_{образец}/(Эл./Ga)_{з.к.},$$

где Эл. и Ga – это концентрации данного элемента и галлия в образце и в земной коре [14] соответственно. Галлий был взят в качестве индикатора литогенного источника вещества. Средние значения коэффициентов обогащения приведены на рис. 4.

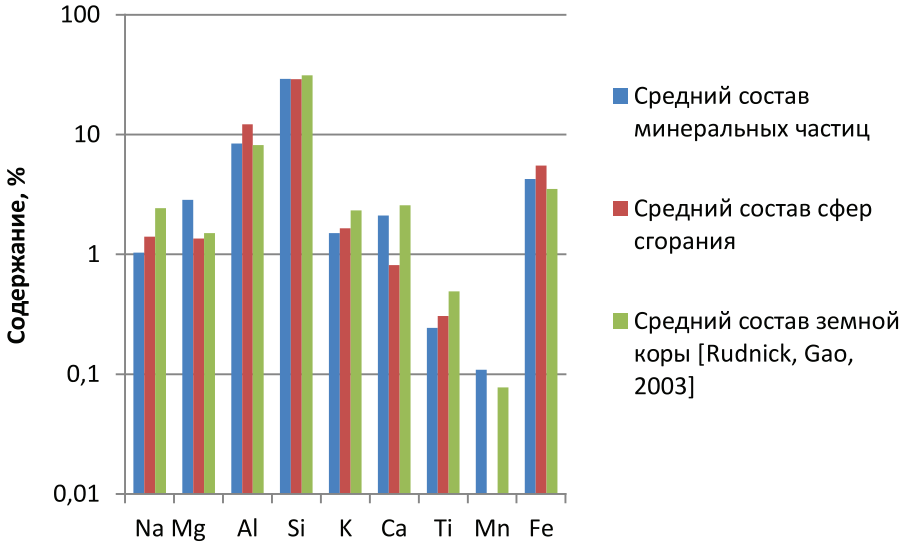

Рис. 2. Средний макроэлементный состав минеральных частиц в снеге, сфер сгорания и земной коры

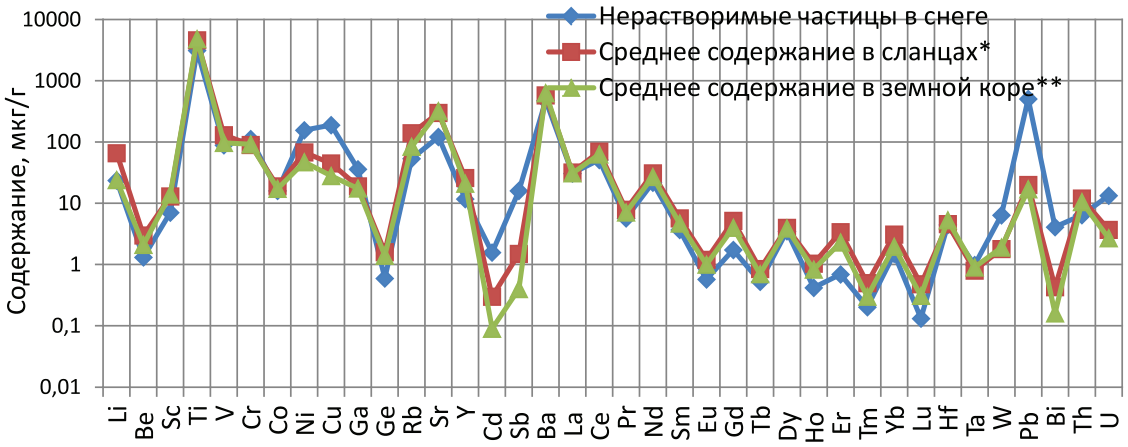

Рис. 3. Среднее содержание элементов в нерастворимой фазе снега ББС МГУ, в сланцах [12] и в земной коре [14]

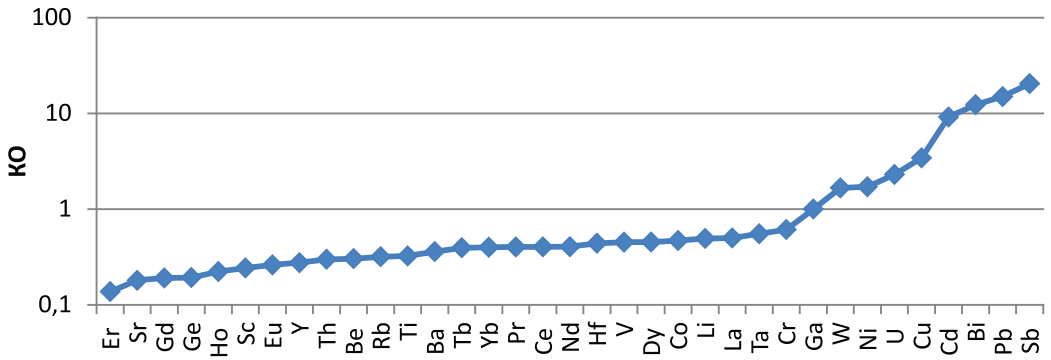

Рис. 4. Средние значения коэффициентов обогащения в нерастворимой фракции снега

Большинство элементов имеют КО ниже единицы, что говорит о некотором обеднении этими элементами изучаемой взвеси по сравнению с земной корой, что может быть связано со значительным содержанием биогенных частиц в нерастворимой фазе осадков. Такие элементы, как W, Ni, U, Cu, Cd, характеризуются значениями КО от 2 до 10, а Bi, Pb и Sb – максимальными КО (до 20), что говорит о существенном дополнительном привносе этих элементов. Основным источником меди и никеля в регионе являются металлургические комбинаты Кольского полуострова (в гг. Мончегорск и Никель). Отмечено, что обогащение нерастворимых частиц снега никелем несколько ниже, чем медью. Это соотносится с опубликованными данными по количеству выбросов комбинатами: суммарная эмиссия меди комбинатами Мончегорска и Никеля в два раза превышает эмиссию никеля [2]. Возможные источники атмосферного поступления металлов обсуждались в статье [5], где было отмечено, что существенным источником кадмия является также металлургическая промышленность Кольского полуострова.

Выводы

Нерастворимые частицы из снега окрестностей Беломорской биологической станции МГУ сходны по вещественному составу с аэрозолями, отобранными здесь же. Основным компонентом нерастворимой части снега в районе ББС МГУ является литогенный материал, который по макроэлементному составу отвечает среднему составу земной коры. Среди нерастворимых частиц снега выявлены также антропогенные частицы, поступающие за счет дальнего атмосферного переноса, их средний макроэлементный состав также близок к среднему составу земной коры. Микроэлементный состав взвешенного вещества в общих чертах также соответствует среднему составу земной коры, однако ряд элементов (Ni, Cu, Cd, Sb, W, Pb, Bi, U) демонстрирует превышение по сравнению с земной корой. Повышенное поступление никеля, меди и кадмия обеспечивается близостью металлургических комбинатов Кольского полуострова.

Авторы благодарны сотрудникам ББС МГУ, участникам экспедиции Е.Д. Краснову, Д.А. Воронову, М.В. Мардашовой, академику А.П. Лисицыну за поддержку и ценные советы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 15-05-08374-а, 14-05-00059-а).

Список литературы

1. Бояркина А.П., Байковский В.В., Васильев Н.В., Глухов Г.Г., Медведев М.А., Писарева Л.Ф., Резчиков В.И., Шелудько С.И. Аэрозоли в природных планшетах Сибири. – Томск: Изд-во ТГУ, 1993. – 157 с.

2. Ежегодник выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух городов и регионов Российской Федерации за 2010 год / под ред. А.Ю. Недре. – СПб.: ОАО «НИИ Атмосфера», 2011. – 560 с.

3. Лисицын А.П. Процессы в водосборе Белого моря: подготовка, транспортировка и отложение осадочного материала, потоки вещества, концепция «живого водосбора» // Система Белого моря. Т. I. Природная среда водосбора Белого моря. – М.: Научный мир, 2010. – С. 353–445.

4. Рапута В.Ф., Таловская А.В., Коковкин В.В., Язиков Е.Г. Анализ данных наблюдений аэрозольного загрязнения снегового покрова в окрестностях Томска и Северска // Оптика атмосферы и океана. – 2011. – Т. 24, № 1. – С. 74–78.

5. Стародымова Д.П., Шевченко В.П., Сивонен В.П., Сивонен В.В. Вещественный и элементный состав приземного аэрозоля северо-западного побережья Кандалакшского залива Белого моря // Оптика атмосферы и океана. – 2016. – Т. 29, № 6. – С. 488–492.

6. Шевченко В.П., Воробьев С.Н., Кирпотин С.Н., Крицков И.В., Манасыпов Р.М., Покровский О.С., Политова Н.В. Исследование нерастворимых частиц в снежном покрове Западной Сибири на профиле от Томска до эстуария Оби // Оптика атмосферы и океана. – 2015. – Т. 28, № 6. – С. 499–504.

7. Шевченко В.П., Калинина О.Ю., Коробов В.Б., Лещёв А.В., Сапожников Ф.В., Яковлев А.Е. Особенности распределения и вещественного состава рассеянного осадочного вещества в снежном покрове водосборного бассейна Белого моря в конце зимнего периода // Научный альманах. – 2015. – № 12–2 (14). – С. 507–513.

8. Шевченко В.П., Коробов В.Б., Лисицын А.П., Алешинская А.С., Богданова О.Ю., Горюнова Н.В., Грищенко И.В., Дара О.М., Завернина Н.Н., Куртеева Е.И., Новичкова Е.А., Покровский О.С., Сапожников Ф.В. Первые данные о составе пыли, окрасившей снег на Европейском севере России в желтый цвет (март 2008 г.) // Доклады Академии наук. – 2010. – Т. 431, № 5. – С. 675–679.

9. 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 // Доклады Академии наук. – 2015. – Т. 461, № 1. – С. 70–74.

10. Alekseychik P., Lappalainen H.K., Petäjä T., Zaitseva N., Heimann M., Laurila T., Lihavainen H., Asmi E., Arshinov M., Shevchenko V., Makshtas A., Dubtsov S., Mikhailov E., Lapshina E., Kirpotin S., Kurbatova Y., Ding A., Guo H., Park S., Lavric J.V., Reum F., Panov A., Prokushkin A., Kulmala M. Ground-based station network in Arctic and Subarctic Eurasia: an overview // Geography, Environment, Sustainability. – 2016. – Vol. 09, № 02. – P. 75–88.

11. Caritat P. de, Äyräs M., Niskavaara H., Chekushin V., Bogatyrev I., Reimann C. Snow composition in eight catchments in the central Barents Euro-Arctic region // Atmospheric Environment. – 1998. – Vol. 32. – P. 2609–2626.

12. Li Y.-H., Distribution patterns of the elements in the ocean: A synthesis // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1991. – Vol. 55. – P. 3223–3240.

13. Lisitzin A.P. Sea-ice and Iceberg Sedimentation in the Ocean: Recent and Past. – Berlin: Springer, 2002. – 563 p.

14. Rudnick R.L., Gao S. Composition of the continental crust // Treatise on Geochemistry / Holland H.D., and Turekian K.K. (eds.). – Amsterdam: Elsevier, 2003. – Vol. 3. – P. 1–63.

15. Zdanowicz C.M., Zielinski G.A., Wake C.P. Characteristics of modern atmospheric dust deposition in snow on the Penny Ice Cap, Baffin Island, Arctic Canada // Tellus. – 1998. – Vol. 50B. – P. 506–520.