

УДК 504:551.311.3:551.510.41:551.510.42(261.24)

## ФОРМИРОВАНИЕ ПОТОКОВ ГЕТЕРОГЕННЫХ АТМОСФЕРНЫХ ВЫПАДЕНИЙ В БЕРЕГОВОЙ ЗОНЕ ЮГО-ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ БАЛТИЙСКОГО МОРЯ

Топчая В.Ю., Чечко В.А.

*Институт океанологии им. П.П. Ширшова Российской академии наук, Москва,  
e-mail: piwis@mail.ru*

Работа представляет собой комплексное исследование, объединяющее натурное, аналитическое и модельно-статистическое изучение гетерогенных атмосферных выпадений в береговой зоне юго-восточной части Балтийского моря. За многолетний период (2006–2019 гг.) по единой методике были отобраны пробы всех типов атмосферных выпадений (сухое осаждение, дождевые осадки, снег). Проанализированы особенности их поступления, количественного распределения, вещественного и элементного состава. Рассчитана средняя величина потоков гетерогенных атмосферных выпадений в береговую зону, в весенне-летне-осенний период в сухую погоду она составляет  $66,5 \text{ мг м}^{-2} \text{ сут}^{-1}$  и с дождевыми осадками –  $37,3 \text{ мг м}^{-2} \text{ сут}^{-1}$ , а в зимний период –  $2,7 \text{ мг м}^{-2} \text{ сут}^{-1}$ . Их количественные показатели характеризуются отчетливо выраженной сезонной изменчивостью, достигая наиболее высоких значений к концу лета. Установлено, что атмосферные выпадения в береговой зоне состоят из частиц естественного и антропогенного происхождения, пелитово-алевритовой размерности (1–100 мкм). В их составе весной и летом преобладают литогенные и биогенные, а осенью и зимой – антропогенные частицы. Антропогенный поток тяжелых металлов (Cu, Zn, As, Cd, Pb, Bi) формируют дождевые и снеговые выпадения. Поток редкоземельных элементов в основном обусловлен их включенностью в обменные процессы литогенеза. Проведенный статистический анализ данных об элементном составе дождевых осадков позволил выделить две группы элементов по степени их корреляционной связи. Взаимосвязь элементов в группах объясняется сходством их геохимических параметров и совокупностью их происхождения. Установлено, что величина среднегодового потока Pb, полученная по натурным данным, на 12% превышает его значения, рассчитанные по базе ЕМЕП. Потоки кадмия в регионе незначительны. Вклад трансграничных источников Pb и Cd в загрязнение региона достигает 96%. Потоки гетерогенных атмосферных выпадений в исследуемом регионе формируются под влиянием локальных (минеральный и биогенный) и трансграничных (антропогенный) источников поступления.

**Ключевые слова:** гетерогенный, атмосферные выпадения, поток, тяжелые металлы, редкоземельные элементы

*Анализ и интерпретация данных выполнена в рамках госзадания ИО РАН (тема № FMWE-2021-0012).*

## FORMATION OF FLUXES OF HETEROGENEOUS ATMOSPHERIC DEPOSITS IN THE COASTAL ZONE OF THE SOUTHEAST PART OF THE BALTIC SEA

Topchaya V.Yu., Chechko V.A.

*Shirshov Institute of Oceanology Russian Academy of Sciences, Moscow, e-mail: piwis@mail.ru*

The work is a comprehensive study that combines natural, analytical and model-statistical study of heterogeneous atmospheric deposits in the coastal zone of the southeastern part of the Baltic Sea. Over a long-term period (2006–2019), samples of all types of atmospheric deposits (dry precipitation, rainfall, snow cover) were taken using a unified methodology. The features of their deposition, quantitative distribution, material and elemental composition are analyzed. The average value of heterogeneous atmospheric precipitation fluxes into the coastal zone in the spring-summer-autumn period in dry weather is  $66.5 \text{ mg m}^{-2} \text{ day}^{-1}$  and with rainfall –  $37.3 \text{ mg m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ , and in winter –  $2.7 \text{ mg m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ . Their quantitative indexes are characterized by a pronounced seasonal variability, reaching the highest values by the end of summer. Atmospheric deposits in the coastal zone consists of particles of natural and anthropogenic origin, pelitic-aleuritic dimension (1-100 microns). Their composition is dominated by lithogenic and biogenic particles in spring and summer, and anthropogenic particles in autumn and winter. Anthropogenic flux of heavy metals (Cu, Zn, As, Cd, Pb, Bi) is formed by rain and snow precipitation. The flux of rare earth elements is mainly due to their inclusion in the exchange processes of lithogenesis. The statistical analysis of data on the elemental composition of rainfall allowed select two groups of elements according to the degree of their correlation. The relationship of elements in groups is a set of their geochemical parameters and origin. The value of the average annual Pb flux obtained from field data is 12% higher than its values calculated using the EMEP database. Fluxes of cadmium in the region are not significant. The contribution of transboundary sources of Pb and Cd to the pollution of the region reaches 96%. The fluxes of heterogeneous atmospheric deposits are formed under the influence of local (mineral and biogenic) and transboundary (anthropogenic) sources.

**Keywords:** heterogeneous, atmospheric deposits, flux, heavy metals, rare earth elements

В условиях глобального взаимодействия геосфер происходит постоянный обмен веществ и энергии, в том числе поступление и осаждение из атмосферы частиц различного генезиса. Субмикронные гетерогенные вещества природного и техногенного про-

исхождения, взвешенные в атмосферном воздухе, переносятся при адвекции и осаждаются, в том числе с осадками. Количественное соотношение гетерогенного вещества зависит от физических, химических и других свойств атмосферы, времени года

и источника их поступления. В аридных зонах океанов, а также в контактных с ними гумидных областях атмосферные выпадения имеют важное, часто определяющее значение, а в арктических районах являются единственным источником седиментации [1]. Они являются одной из форм рассеяния веществ, которые поступают в водоемы и участвуют в процессах осадконакопления [2]. Атмосферные частицы выступают источниками разнообразных техногенных выпадений, оказывающих влияние на качество воздуха и на состояние экосистем [1, 3]. Данные о величинах потоков гетерогенных атмосферных выпадений важны для организации разнообразных геоэкологических исследований и мониторинга.

Важнейший параметр, определяющий направление переноса гетерогенного материала – общая циркуляция атмосферы. Над юго-восточной частью Балтийского моря преобладает западный перенос воздушных масс [4]. Так как береговая зона юго-восточной Балтики находится на пути трансграничного атмосферного переноса, помимо природных осадочных веществ в нее посту-

пает значительное количество сопутствующих антропогенных загрязнений, оказывающих негативное влияние на состояние экосистем. В исследуемой береговой зоне ведется активная хозяйственная деятельность, развиваются рекреация и туризм, однако исследований, посвященных изучению атмосферных выпадений, крайне мало. Поэтому изучение количества и состава поступающих атмосферных выпадений различного генезиса и определение их источников является весьма актуальным.

Цель исследования – выявление особенностей поступления, количественного распределения, вещественного и элементного состава атмосферных выпадений в береговой зоне юго-восточной части Балтийского моря.

#### Материалы и методы исследования

В период исследования с 2006 по 2019 г. на восьми точках отобраны и подвергнуты первичной обработке 274 пробы атмосферных выпадений, из них – 72 пробы нерастворимых выпадений в сухую погоду, 162 пробы дождевых осадков и 40 проб снега (рис. 1).



Рис. 1. Схема района исследования и расположения точек отбора проб:  
1 – нерастворимых атмосферных выпадений в сухую погоду  
и аккумулируемых в снежном покрове; 2 – дождевой водой

Для сбора всех типов атмосферных выпадений и лабораторных исследований применен комплекс методов [5, 1].

В лабораторных условиях все пробы фильтровались под вакуумом  $-0,6$  атм через предварительно очищенные в 10% растворе соляной кислоты и взвешенные мембранные фильтры, ацетат-целлюлозные и стекловолоконные фильтры Whatman GF/F диаметром 47 мм с размером пор 0,45 мкм. После фильтрования фильтры высушивались и взвешивались на аналитических весах. Размерный и физический состав вещества, выделенного на фильтры, изучался методами сканирующей электронной микроскопии, на микроскопе JSM-U3 (Jeol, Japan) с ускоряющим напряжением в 25 кВ, рабочим вакуумом  $5 \times 10^{-5}$  мм рт. ст. и увеличением от 100х до 10000х и на микроскопе Vega 3 SEM (TESCAN) с энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором химического состава INCA Energy (Oxford Instruments Analytical), а элементный его состав – методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на квадрупольном спектрометре Agilent 7500 и атомно-абсорбционной спектрофотометрии (ААС) на спектрофотометре «Квант-2А» в ИОРАН, г. Москва. Для оценки качества ИСП-МС и ААС анализа полученные результаты сопоставлялись с аттестованными значениями концентраций стандартов GSD-2, GSD-6 и GSD-7. Стандартные ошибки определения не превышали 15%.

Так же выполнено модельно-статистическое изучение гетерогенных атмосферных выпадений в береговой зоне юго-восточной части Балтийского моря. При использовании модели HYSPLIT4 и данных реанализа метеорологических элементов NCEP/NCAR, доступных на сайте <http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>, получены массивы 5-суточных обратных траекторий переноса воздушных масс и сопутствующих примесей в регион исследования за 2006–2019 гг. для центральных месяцев сезона, а также отдельно для дат отбора проб с высоким содержанием тяжелых металлов Pb и Cd.

Поток Pb и Cd из атмосферы в береговой зоне юго-восточной части Балтийского моря рассчитывался на основании данных об элементном составе атмосферных выпадений, а также по методике [6] с использованием данных EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme), доступных на сайте <https://www.ceip.at/>, об эмиссиях Pb и Cd в атмосферу с территории Европы.

### Результаты исследования и их обсуждение

*Количественный состав.* Содержание нерастворимых атмосферных выпадений в сухую погоду в береговой зоне изменялось в диапазоне от 5,0 до 364,0 мг и составило в среднем 95,9 мг по 72 определениям, в дождевых осадках – от 1,2 до 10,4 мг/л, в среднем – 5,1 мг/л по 162 определениям и в снеговом покрове – от 2,3 до 12,7 мг/л и в среднем – 6,7 мг/л по 40 определениям. Значимых межгодовых колебаний в содержании нерастворимых атмосферных выпадений разных типов не выявлено.

На основании данных о концентрации были рассчитаны значения потоков гетерогенных атмосферных выпадений в береговой зоне (табл. 1). Основное количество материала поступает в теплый период года в результате сухого осаждения (в среднем  $66,5 \text{ мг м}^{-2} \text{ сут}^{-1}$ ) и вымывания дождевыми осадками (в среднем  $37,3 \text{ мг м}^{-2} \text{ сут}^{-1}$ ). В зимний период поток выпадений сокращается до  $2,7 \text{ мг м}^{-2} \text{ сут}^{-1}$ . По многолетним (2006–2019 гг.) данным величина потока атмосферных выпадений в береговой зоне юго-восточной части Балтийского моря составила в среднем  $36 \text{ мг м}^{-2} \text{ сут}^{-1}$ , или  $13 \text{ г м}^{-2} \text{ год}^{-1}$  [7].

*Вещественный состав.* Атмосферные выпадения в береговой зоне юго-восточной части Балтийского моря состоят из частиц естественного (литогенная и биогенная компоненты) и антропогенного происхождения, пелитово-алевритовой размерности (1–100 мкм).

Нерастворимые атмосферные выпадения в сухую погоду на 90% представлены частицами естественного происхождения, преимущественно биогенными (пыльца, споры, растительные волокна и др.). Литогенная компонента выпадений встречается в виде отдельных минеральных частиц размером 5–30 мкм. Антропогенная составляющая практически отсутствует и представлена редкими скоплениями сажи и пепла. В составе дождевых осадков выявлена сезонная изменчивость. В весенне-летний сезон преобладает естественная составляющая, порядка 80%, в виде биогенных (пыльца, споры, органический детрит, растительные волокна, отдельные диатомовые микроводоросли) и минеральных частиц алевритовой размерности (10–50 мкм), а в осенний порядка 60%, антропогенная (сажа, в том числе в виде гладких сфер сгорания различного элементного состава, пористые частицы пепла). В снеговом покрове доминирует, до 70%, антропогенная компонента (пористые частицы летучих пеплов, сажа, с преобладанием Ti, рис. 2).

Таблица 1

Значения потоков гетерогенных атмосферных выпадений  
в береговой зоне юго-восточной части Балтийского моря в 2006–2019 гг.

Год	Количество проб	Величина потока, мг м <sup>-2</sup> сут <sup>-1</sup>		
		Снеговой покров	Дождевые осадки	В сухую погоду
2006	14	$\frac{1,9 (n-5)^*}{1,0-2,6}$	–	$\frac{42,7 (n-9)}{19,7-76,2}$
2008	22	–	$\frac{36,7 (n-13)}{7,3-98,7}$	$\frac{41,2 (n-9)}{16,4-107,7}$
2009	25	$\frac{1,7 (n-5)}{1,2-2,3}$	$\frac{34,2 (n-11)}{8,1-75,0}$	$\frac{57,2 (n-9)}{8,4-127,7}$
2010	22	$\frac{2,9 (n-5)}{2,4-3,1}$	$\frac{60,1 (n-8)}{12,8-121,2}$	$\frac{130,2 (n-9)}{5,6-291,2}$
2011	23	$\frac{3,0 (n-5)}{2,1-3,9}$	$\frac{31,3 (n-9)}{7,3-77,5}$	$\frac{95,2 (n-9)}{4,4-201,7}$
2012	14	$\frac{1,6 (n-5)}{1,1-2,1}$	$\frac{35,3 (n-9)}{13,6-70,5}$	–
2013	22	$\frac{3,4 (n-3)}{2,5-4,5}$	$\frac{38,1 (n-10)}{5,8-90,0}$	$\frac{70,2 (n-9)}{10,4-157,7}$
2014	21	$\frac{1,6 (n-3)}{1,3-2,0}$	$\frac{22,9 (n-9)}{10,7-82,9}$	$\frac{62,9 (n-9)}{4,0-129,6}$
2015	19	–	$\frac{42,5 (n-10)}{21,4-72,6}$	$\frac{32,8 (n-9)}{20,1-51,2}$
2016	19	$\frac{3,2 (n-3)}{2,0-4,1}$	$\frac{30,4 (n-16)}{24,7-66,2}$	–
2017	27	$\frac{5,0 (n-3)}{4,2-5,9}$	$\frac{43,8 (n-24)}{36,4-91,2}$	–
2018	16	$\frac{2,8 (n-3)}{2,1-3,3}$	$\frac{35,1 (n-13)}{10,7-83,9}$	–
2019	30	–	$\frac{37,6 (n-30)}{13,1-82,6}$	–

\*n – количество определений; числитель – среднее значение, знаменатель – диапазон.

В меньшем количестве присутствуют минеральные частицы, представленные комплексом минералов (кремнезем (кварц), силикаты и алюмосиликаты (циркон, гранаты, пироксены, гидрослюды (глауконит), полевые шпаты (плагиоклаз)). Биогенные частицы снегового покрова отличаются большим разнообразием диатомовых микроводорослей (солонатоводные (*Nitzschia frigida* Grunow, *Melosira arctica* Dickie и др.), пресноводные (*Stephanodiscus hantzschii* Grun., *Cocconeis* sp., *Asterionella formosa* Hassall, *Aulacoseira* sp., *Anomoeoneis sphaerophora* E.Pfitzer, *Navicula* sp.) диатомеи и морские планктонные диатомовые рода *Thalassiosira*) [8].

**Элементный состав.** В составе нерастворимых атмосферных выпадений дождевых осадков в береговой зоне Самбийского п-ва (точка 6, 7) и на Балтийской косе (точка 8) в 2008, 2009, 2012 и 2013 гг. проанализировано содержание Fe, Mn, Cu, Ni и Zn.

Закономерности межгодовых изменений содержаний Mn, Cu, Ni и Zn не выявлено, однако отмечается неравномерность их пространственного распределения. Так, максимальные содержания Mn (2200 мкг/г) и Zn (8100 мкг/г) зафиксированы на Самбийском п-ве в 2008 г., а Cu (2500 мкг/г) и Ni (110 мкг/г) – на Балтийской косе в 2009 г. При этом максимальные среднегодовые значения Zn (1443 мкг/г), Ni (90 мкг/г) в 2009 г. и Cu (1610 мкг/г) в 2012 г. выявлены на Балтийской косе, а Mn (1335 мкг/г) в 2008 г. на Самбийском п-ове.

Наиболее широкий спектр элементов, включая все токсичные тяжелые металлы, а также редкоземельные элементы (РЗЭ), был изучен в твердом веществе дождей 2017 и 2019 гг. Данные о содержании тяжелых металлов в нерастворимых выпадениях дождя 2017 и 2019 гг. представлены в табл. 2.

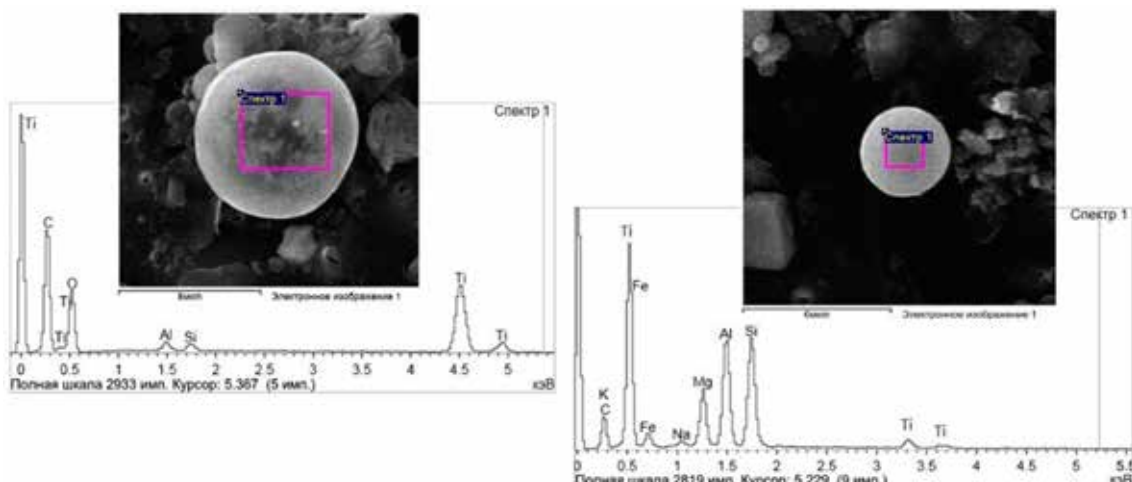


Рис. 2. Элементный состав сажи в виде гладких сфер сгорания в снеговом покрове

Таблица 2

Содержание тяжелых металлов в нерастворимых выпадениях  
дождевых осадков в 2017 г. (n = 17) и 2019 г. (n = 11), мкг/г

Элемент	Самбийский п-ов		Балтийская коса	
	2017 г.	2019 г.	2017 г.	2019 г.
	Ср. ± Ст. откл. (М)	Ср. ± Ст. откл. (М)	Ср. ± Ст. откл. (М)	Ср. ± Ст. откл. (М)
Li	8,2±4,0 (6,9)	7,5±5,2 (6,2)	8,6±5,8 (9,7)	10±6,8 (8,5)
Be	0,6±0,4 (0,6)	–	0,8±0,5 (0,7)	–
Al	12988,2±6752,9 (10419,9)	8762,3±7031,1 (6204,1)	9377,8±10040,3 (4862,2)	12162,4±9011,2 (8371,9)
Sc	3,5±1,9 (2,5)	1,6±1,6 (0,8)	7,2±4,5 (5,5)	2,1±1,8 (1,2)
Ti	1464,9±595,9 (1454,7)	758,1±472,8 (558,9)	1024,1±998,8 (440,9)	1339,3±1131,8 (1042,5)
V	47,8±33,2 (55,8)	17,3±12,8 (10)	36,1±29,2 (33)	21,8±14,4 (15,6)
Cr	89,0±61,4 (59,4)	32,6±15,8 (30,3)	61,8±27,8 (56,7)	70,3±52,2 (62,5)
Mn	162,4±92,6 (125,8)	231,9±224 (194,5)	204,1±168,3 (120)	310,5±290,7 (171,5)
Co	8,3±4,5 (6,2)	4,9±3,7 (3,8)	5,3±5,7 (2,8)	5,4±4,2 (3,7)
Ni	83,1±57,7 (70)	73,9±84 (56,3)	116,7±47,1 (119)	89,8±61,7 (86,7)
Cu	330,5±254,4 (227,5)	81,6±39,7 (89,8)	631±693 (317)	209,4±267,4 (120,5)
Zn	1250,3±1471,5 (711,5)	438±401 (369,3)	1908,3±1469,6 (1451,6)	825,3±775,7 (610,7)
Ga	4,6±2,4 (3,6)	3,2±2,5 (2)	4,4±4 (2,4)	4,4±3,2 (3,3)
As	38,8±38,9 (16,3)	3,9±2,4 (3)	13,2±11,8 (10,1)	6,1±5,2 (4,9)
Rb	22,9±9,8 (21,7)	29,4±14,3 (32,2)	16,9±14,7 (11)	15,3±15,5 (10,2)
Sr	71,5±51,2 (45,5)	34±23,3 (29,8)	122,8±125,9 (68,2)	58,8±42,3 (49,1)
Mo	–	1,5±1 (0,9)	4,1±1,3 (4)	2,5±1,9 (2,3)
Cd	26,3±58,1 (16)	3,7±3,5 (2,2)	17,7±21 (7)	5,5±6,8 (2,9)
Cs	1,2±0,4 (1,1)	0,7±0,8 (0,6)	1,5±0,5 (1,6)	0,9±0,8 (0,6)
Ba	311,6±309,3 (184)	93,9±86,7 (56)	169,6±227,4 (77,2)	160,5±119,2 (122,6)
W	–	1,7±1,9 (1,1)	–	2±1,9 (1,5)
Tl	0,3±0,2 (0,2)	0,5±0,2 (0,6)	0,2±0,1 (0,1)	0,2±0,1 (0,1)
Pb	189,9±146,5 (140)	73,3±36,8 (66)	125,4±83,9 (117,8)	151,2±157,3 (110,1)
Bi	1±0,6 (0,9)	0,7±0,5 (0,4)	0,9±0,7 (0,8)	1,1±0,9 (0,8)

Ср. ± Ст. откл. (М) – среднее ± стандартное отклонение (медиана).

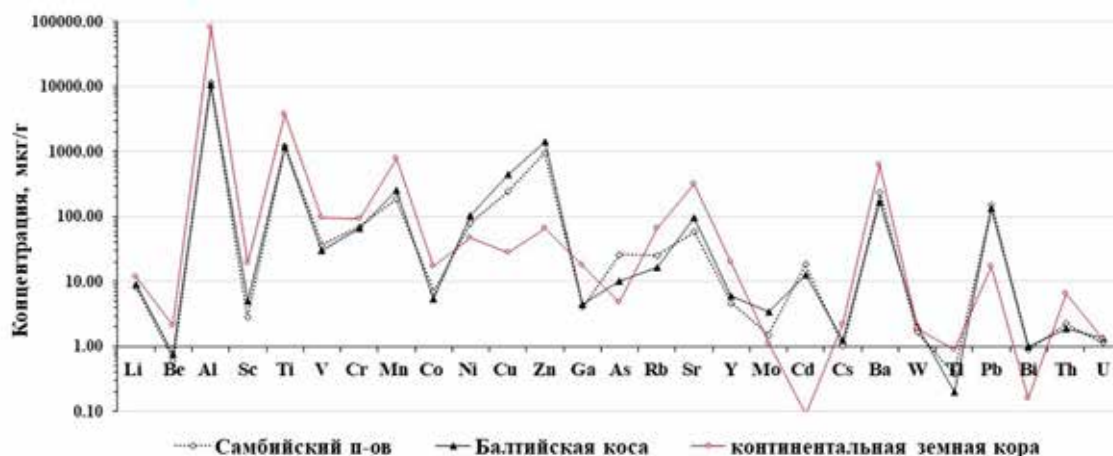


Рис. 3. Среднее содержание элементов в нерастворимых выпадениях дождевых осадков береговой зоны и в верхнем слое континентальной земной коры

Наибольшие среднегодовые значения Li, Be, Sc, Mn, Ni, Cu, Zn, Sr, Mo, Cs выявлены на Балтийской косе в 2017 г., а Al, Ti, V, Cr, Co, Ga, As, Rb, Cd, Ba, Tl, Pb, Bi – в дождевых осадках береговой зоны Самбийского п-ова. Однако в 2019 г. среднегодовые значения уже всех элементов (за исключением Rb и Tl) были выше на Балтийской косе.

Сопоставление полученных средних концентраций микроэлементов в нерастворимых выпадениях дождевых осадков со средним содержанием в земной коре [9] выявило повышенное содержание Ni, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Pb, Bi и более низкое – Li, Be, Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ga, Rb, Sr, Y, Cs, Ba, Tl и радиоактивных Th и U, относительно их кларковых значений (рис. 3).

Межгодовые значения коэффициента концентрации радиоактивных U/Th в нерастворимых выпадениях дождевых осадков изменяются в диапазоне от 0,46 до 0,81 и в среднем составляют 0,60, что в среднем в 2,5 раза превышает их коэффициент концентрации в верхней континентальной коре, равный 0,26.

Для выявления вклада антропогенного или природного источника формирования элементного состава нерастворимых выпадений дождевых осадков были более детально изучены редкоземельные элементы (La-Lu) [10]. Данные о среднем содержании легких (ЛРЗЭ) от лантана до европия (La-Eu) и тяжелых (ТРЗЭ) от гадолиния до лютеция (Gd-Lu) редкоземельных элементов представлены в табл. 3.

Таблица 3

Содержание и распределение РЗЭ (мкг/г) в нерастворимых выпадениях дождевых осадков ( $n = 28$ )

ЛРЗЭ		ТРЗЭ	
Элемент	*Ср. ± Ст. откл.	Элемент	Ср. ± Ст. откл.
La	8,65 ± 1,89	Gd	1,81 ± 0,25
Ce	16,99 ± 3,53	Tb	0,19 ± 0,01
Pr	1,89 ± 0,41	Dy	1,08 ± 0,38
Nd	7,49 ± 0,24	Ho	0,24 ± 0,04
Sm	1,24 ± 0,97	Er	2,02 ± 0,32
Eu	0,33 ± 0,02	Tm	0,33 ± 0,03
		Yb	0,54 ± 0,23
		Lu	0,27 ± 0,01
∑ЛРЗЭ	36,59	∑ТРЗЭ	6,48
ЛРЗЭ/ТРЗЭ			5,65

\*Ср. ± Ст. откл. – средняя концентрация (± Стандартное отклонение)

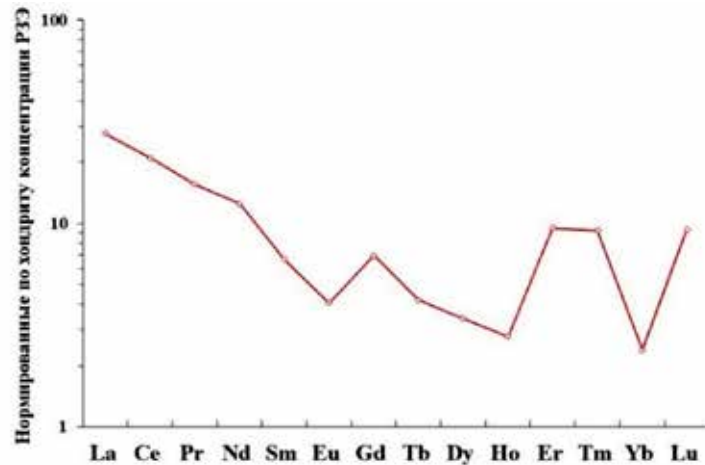


Рис. 4. Нормированный по хондриту состав РЗЭ в нерастворимых выпадениях дождевых осадков

Для распределения РЗЭ в нерастворимых выпадениях дождевых осадков характерно их обогащение ЛРЗЭ по отношению к ТРЗЭ. Среднее содержание ТРЗЭ составляет 15% от суммы редкоземельных элементов.

Для детального изучения изменений состава РЗЭ при экзогенных процессах, полученные данные о их содержании в нерастворимых выпадениях дождевых осадков были нормализованы по хондриту (рис. 4) [11].

Для нормированных образцов РЗЭ также характерно увеличение содержания ЛРЗЭ по отношению к ТРЗЭ. Однако при нормировании выявлено незначительное обогащение РЗЭ гадолинием, эрбием, тулием и лютецием, относящихся к ТРЗЭ. Степень накопления ЛРЗЭ по отношению к значению  $La_n/Sm_n$  составляет в среднем 4,16, в то время как для ТРЗЭ  $Gd_n/Yb_n$  – 2,90. То есть отмечается преобладание РЗЭ цериевой группы ( $La_n/Yb_n$  – 11,59).

Европейская аномалия ( $Eu/Eu^*$ ) была рассчитана по формуле [12]:

$$Eu/Eu^* = Eu_n / (Sm_n + Gd_n) \times 2. \quad (1)$$

В составе РЗЭ нерастворимой компоненты дождевых осадков выявлена отрицательная аномалия европия, ее значения варьируют от 0,30 до 0,91, со средним – 0,59. Что, в совокупности с соотношением ЛРЗЭ/ТРЗЭ, указывает на отсутствие антропогенного влияния на состав и распределение РЗЭ в нерастворимых выпадениях дождевых осадков береговой зоны юго-восточной части Балтийского моря.

Роль различных источников тяжелых металлов в формировании элементного состава нерастворимых выпадений дождевых осад-

ков береговой зоны оценена путем расчета их коэффициентов обогащения ( $KO$ ) относительно состава верхней части континентальной земной коры [9] по формуле:

$$KO = (\text{Эл}/Ga) \text{ проба} / (\text{Эл}/Ga) \text{ земная кора}, \quad (2)$$

где  $(\text{Эл}/Ga)$  проба – отношение содержаний элемента и галлия в пробе,  $(\text{Эл}/Ga)$  земная кора – отношение содержаний элемента и галлия в верхней части континентальной земной коры. Элемент Ga использовался как индикатор литогенного источника вещества.

Расчет  $KO$  для дождевых осадков всей береговой зоны юго-восточной части Балтийского моря представлен на рис. 5.

Высокие значения  $KO (> 10)$  подтверждают ведущую роль антропогенных источников в поставке тяжелых металлов Cu, Zn, As, Mo, Cd, Pb, и Bi в береговую зону юго-восточной части Балтийского моря. А низкое содержание литогенных элементов Al ( $KO$  в среднем равен 0,6) и Fe ( $KO$  в среднем равен 1,6) в нерастворимых выпадениях дождевых осадков береговой зоны указывает на преобладание в их составе биогенного материала.

Проведен статистический анализ полученных данных об элементном составе дождевых осадков береговой зоны и выполнена группировка элементов по степени их корреляционной связи. Выделены две группы:

1) РЗЭ – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy ( $R = 0,86-0,98$ ) и Yb, Th, Ga, Ba, Y, Co, Al, Be и Li ( $R > 0,74$ ). Значимая корреляционная взаимосвязь между данными элементами указывает на общий источник, вероятно терригенный, их поступления, а также на общность химических и токсикологических параметров Y и РЗЭ.

2) Объединены антропогенные элементы Cd, Zn, As, Mo ( $R = 0,96$ ) и Pb ( $R = 0,73-0,89$ ), Bi ( $R = 0,40-0,65$ ). Вероятными источниками большинства выделенных во вторую группу элементов являются: теплоэнергетика (Mo, As, Bi), автотранспорт (Pb, Cd, Zn, Bi) [13] и сельскохозяйственная деятельность, а именно выветривание удобрений (фосфорсодержащих (Zn, As, Pb, Cd), калийных (прежде всего, Mo) и азотных (As, Cd, Mo, Pb)) [14].

Элементный состав атмосферных выпадений, накапливающихся в снеговом покрове береговой зоны юго-восточной части Балтийского моря подробно описан в работе [8].

Потоки Pb и Cd в береговой зоне юго-восточной части Балтийского моря. Потоки тяжелых металлов (Pb, Cd) вычислялись на основании натуральных данных об их содержании в нерастворимых выпадениях дождевыми осадками и в снеговом покрове. Для сравнения потоки Pb и Cd также были рассчитаны с использованием базы ЕМЕР и модели HYSPLIT. Анализ среднесезонных вариаций содержания Pb и Cd в дождевых осадках и в снеговом покрове выявил, что наибольшее их количество поступает в летний период года (рис. 6).

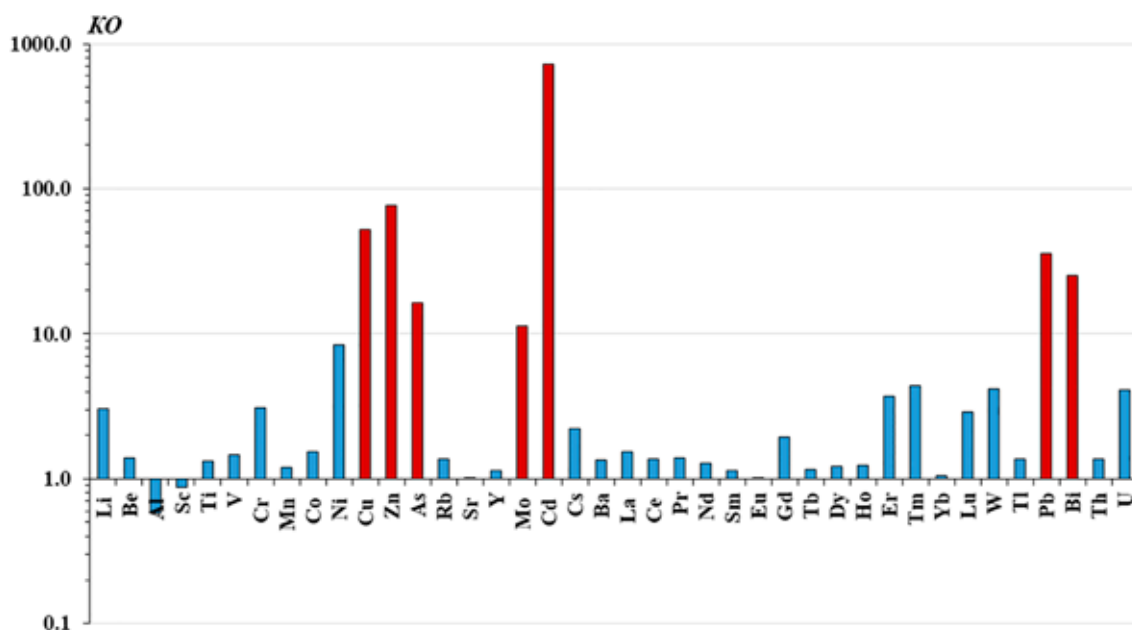


Рис. 5. Средние значения коэффициентов обогащения элементами дождевых осадков береговой зоны (красным цветом выделены элементы преимущественно антропогенного происхождения)

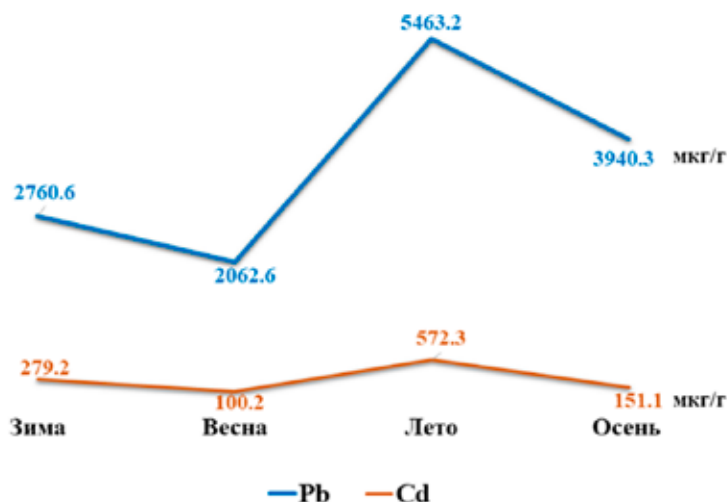


Рис. 6. Среднесезонные вариации содержания Pb и Cd в нерастворимых выпадениях дождевых осадков и снега береговой зоны



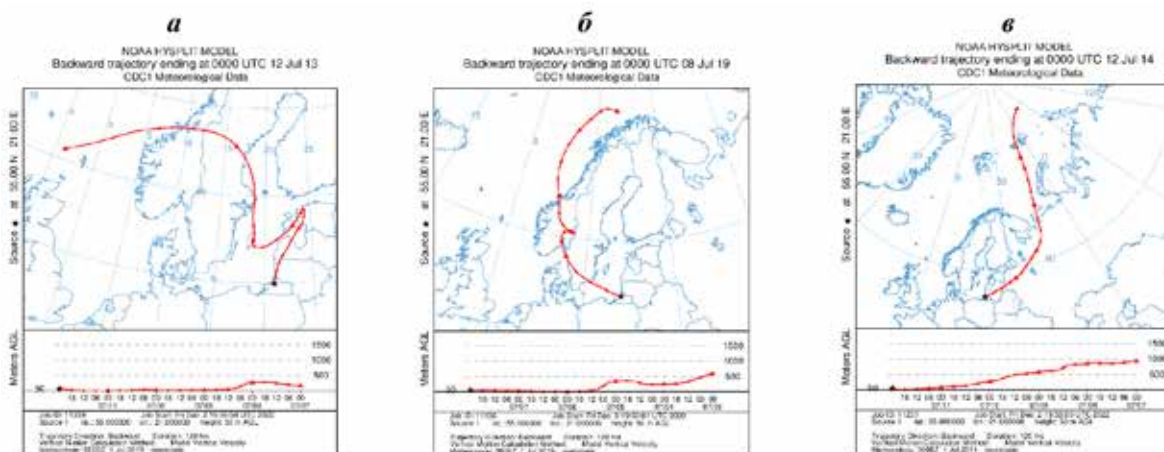


Рис. 7. Траектории переноса воздушных масс в точку отбора проб дождевых осадков с наименьшими концентрациями Pb (б, в) и Cd (а, в)

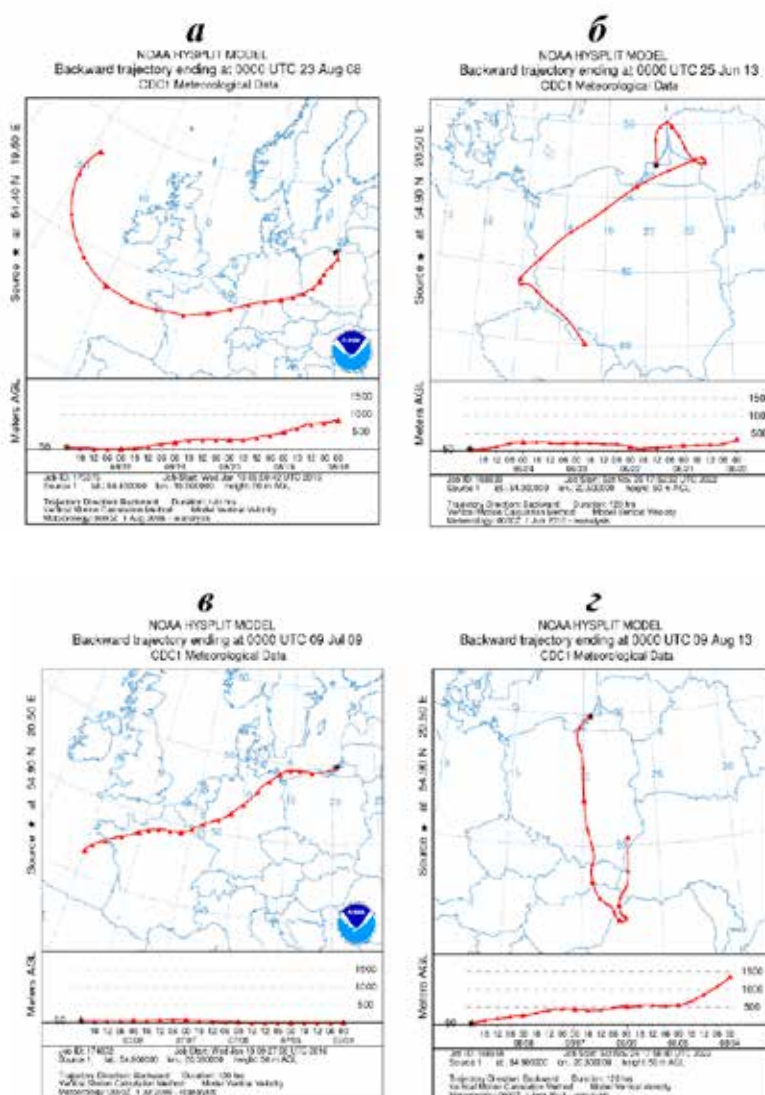


Рис. 8. Траектории переноса воздушных масс в точку отбора проб дождевых осадков с наибольшими концентрациями Pb (а, б) и Cd (в, г)

Для дат отбора проб летних дождевых осадков с наименьшими и наибольшими концентрациями Pb и Cd были рассчитаны 5-суточные обратные траектории с использованием программы HYSPLIT (рис. 7 и 8).

В периоды выпадения дождевых осадков с наименьшими концентрациями Pb и Cd воздушные массы в основном поступали с северо-запада и северо-востока.

В периоды дождевых осадков с наибольшими концентрациями Pb и Cd преобладал западный и юго-западный перенос воздушных масс над промышленно развитыми странами Западной Европы.

На основании натуральных данных о поступлении Pb и Cd рассчитаны значения их потоков. Среднесезонные изменения значений потоков Pb и Cd представлены в табл. 4.

**Таблица 4**

Среднесезонные вариации потоков Pb и Cd в береговой зоне юго-восточной части Балтийского моря

Тяжелые металлы	Поток мкг м <sup>-2</sup> мес <sup>-1</sup>			
	Зима	Весна	Лето	Осень
Pb	289,51	1129,08	10941,12	862,16
Cd	29,53	105,91	636,16	53,02

Наиболее высокие значения потоков Pb и Cd выявлены в летний период, а наиболее низкие – в зимний. То есть отмечается более эффективное выведение рассматриваемых тяжелых металлов из атмосферы с дождевыми осадками, по сравнению с их накоплением в снеговом покрове. Среднегодовой поток в береговой зоне юго-восточной части Балтийского моря для Pb составляет 39665,61 мкг м<sup>-2</sup> год<sup>-1</sup>, и для Cd – 2473,86 мкг м<sup>-2</sup> год<sup>-1</sup> или 3,9 кг км<sup>-2</sup> год<sup>-1</sup> для Pb и 0,02 кг км<sup>-2</sup> год<sup>-1</sup> для Cd.

*Расчетные данные.* Наибольшие значения концентрации Pb и Cd в атмосфере над регионом исследования обнаружены в зимний период. Вклад трансграничного переноса Pb и Cd в загрязнение атмосферного воздуха значительно превышает влияние выбросов локальных источников. В значениях потоков тяжелых металлов по сравнению с их концентрацией в атмосфере наблюдается иная сезонная зависимость. Наибольшие значения трансграничного и локального потоков Pb и Cd отмечаются в летний период. При этом осенью потоки тяжелых металлов наиболее низкие. Среднегодовой общий (трансграничный + локальный) поток в регионе за 2006–2019 гг. для Pb составляет 3,5 кг км<sup>-2</sup> год<sup>-1</sup> и для Cd –

0,03 кг км<sup>-2</sup> год<sup>-1</sup>. Следовательно, вклад трансграничных источников Pb и Cd в загрязнение региона составляет 96 %.

*Сопоставление натуральных и расчетных данных.* При сравнении значений потоков тяжелых металлов (Pb, Cd), полученных по натурным и расчетным данным, выявлено их сезонное сходство. Полученные натурные данные о межсезонных потоках вполне согласуются с их расчетными величинами, занимая при этом некое промежуточное значение. Сопоставление значения среднегодового общего (трансграничный + локальный) потока Pb, составляющего 3,5 кг км<sup>-2</sup> год<sup>-1</sup> (расчетные данные), со среднегодовым его потоком 3,9 кг км<sup>-2</sup> год<sup>-1</sup> (натурные данные), выявило превышение его величины потока, рассчитанного на основании натуральных данных на 12 %, относительно его значения, рассчитанного по базе ЕМЕР.

Величина потока Pb существенно превышает его фоновые показатели (1,86 кг км<sup>-2</sup> год<sup>-1</sup> Pb), установленные для всего северо-западного региона России [15]. Различий в значении среднегодовых потоков Cd практически не выявлено. Его значения, полученные по расчетным данным, в 1,5 раза выше показателя, рассчитанного по натурным данным, и намного меньше его фоновых показателей (0,12 кг км<sup>-2</sup> год<sup>-1</sup> Cd), принятых для всей территории России [15].

#### Заключение

Установлено, что атмосферные выпадения в береговой зоне состоят из частиц естественного и антропогенного происхождения, пелитово-алевритовой размерности (1–100 мкм). В дождевых осадках в весенне-летний сезон преобладает естественная составляющая, а в осенний – антропогенная. В снеговом покрове доминирует антропогенная компонента. Количественные показатели (концентрация, поток) гетерогенных атмосферных выпадений характеризуются отчетливо выраженной сезонной изменчивостью, достигая наиболее высоких значений к концу лета. Антропогенный поток тяжелых металлов (Cu, Zn, As, Cd, Pb, Bi) формируют дождевые и снеговые выпадения. Поток редкоземельных элементов в основном обусловлен их включенностью в обменные процессы литогенеза. Выявлены значимые корреляционные связи между химическими элементами в составе атмосферных выпадений дождевых осадков, а также выполнена их кластеризация. Взаимосвязь элементов, выделенных в группы, объясняется сходством их геохимических

параметров и совокупностью их происхождения. Основные потоки атмосферных выпадений в исследуемом регионе формируются под влиянием локальных (минеральный и биогенный) и трансграничных (антропогенный) источников поступления. Величина среднегодового потока Рb, полученная по натурным данным, на 12% превышает его значения, рассчитанные по базе ЕМЕР. Потоки кадмия в регионе незначительны. Вклад трансграничных источников Рb и Cd в загрязнение региона достигает 96%. Наибольший вклад в загрязнение береговой зоны юго-восточной части Балтийского моря вносит летний трансграничный атмосферный перенос тяжелых металлов.

*Авторы благодарны докт. геол.-минерал. наук Е.В. Краснову за ценные советы и замечания.*

### Список литературы

1. Шевченко В.П. Аэрозоли и морские льды, их роль в полярном седиментогенезе в Арктике // Осадочные бассейны, седиментационные и постседиментационные процессы в геологической истории: материалы 7-го Всероссийского литологического совещания. 2013. С. 277–280.
2. Лисицын А.П. Современные представления об осадкообразовании в океанах и морях. Океан как природный самописец взаимодействия геосфер Земли // Мировой океан. Т. 2. Физика, химия и биология океана. Осадкообразование в океане и взаимодействие геосфер Земли / Под ред. Л.И. Лобковского и Р.И. Нигматулина. М.: Научный мир. 2014. С. 331–571.
3. Цыро С.Г. Исследование свойств аэрозольных частиц в атмосфере Европы с помощью региональной модели их формирования, трансформации и дальнего переноса // Метеорология и гидрология. 2008. № 4. С. 45–59.
4. Стонт Ж.И. Современные тенденции изменчивости гидрометеорологических параметров в юго-восточной части Балтийского моря и их отражение в прибрежных процессах: дис. ... канд. геогр. наук. АО ИО РАН. Калининград, 2014. 165 с.
5. Чечко В.А., Курченко В.Ю. Методы исследований эолового материала в береговой зоне юго-восточной Балтики // Создание и использование искусственных земельных участков на берегах и акватории водоемов. Труды международной конференции. Новосибирск, 2009. С. 175–180.
6. Виноградова А.А., Котова Е.И. Оценка потоков тяжелых металлов из атмосферы на поверхность // Труды Фермановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2019. № 16. С. 63–67.
7. Топчая В.Ю., Чечко В.А. Потоки вещества из атмосферы в береговую зону юго-восточной части Балтийского моря // Успехи современного естествознания. 2018. № 7. С. 194–199. DOI: 10.17513/use.36825.
8. Topchaya V.Yu., Chechko V.A. Study of insoluble atmospheric material of the snow cover of the coastal zone of the southeastern Baltic Sea. Regional Studies in Marine Science. Elsevier. 2022. Vol. 52. P. 102399. DOI: 10.1016/J.RSMA.2022.102399.
9. Rudnick R.L., Gao S. Composition of the continental crust. Treatise on Geochemistry. The crust. Amsterdam: Elsevier. 2003. Vol. 3. P. 1–64. DOI: 10.1016/B0-08-043751-6/03016-4.
10. Sojka M., Siepak M. & Pietrewicz K. Concentration of rare Earth elements in surface water and bottom sediments in Lake Wadag, Poland. J. Elem. 2019. № 24. P. 125–140. DOI: 10.5601/jelem.2018.23.2.1648.
11. Boynton W.V. Cosmochemistry of the Rare Earth Elements: Meteorite Studies, in Rare Earth Element Geochemistry. Developments in Geochemistry, Henderson P. ed. Amsterdam: Elsevier, 1984. P. 63–114.
12. Sharayu K., Rajamanickam M., Hideki A., Tatsuo A., Sarata K.S.A. Microwave Digestion Technique for the Analysis of Rare Earth Elements, Thorium and Uranium in Geochemical Certified Reference Materials and Soils by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Molecule. 2020. № 25. P. 51–78. DOI: 10.3390/molecules25215178.
13. Касимов Н.С., Власов Д.В. Тяжелые металлы и металлоиды в почвах российских городов (по данным ежегодных докладов Росгидромета) // Вестник Московского университета. Серия 5: География. 2018. № 3. С. 14–22.
14. Янин Е.П. Подходы к оценке интенсивности и опасности техногенного загрязнения городских почв химическими элементами // Экологическая экспертиза. Обзор. инф. ВИНТИ РАН. 2021. № 2. С. 66–105.
15. Ивлев Л.С. Свойства аэрозолей и аэрозолеобразующих примесей нижней атмосферы в Ленинградской области // Биосфера. 2015. Т. 7. № 4. С. 403–414.