

УДК 550.462: 544.772

Оценка свойств атмосферных взвесей в снеге фоновых территорий таежной зоны Европейского северо-востока России

М.И. Василевич¹, Р.С. Василевич¹, В.И. Михайлов², П.В. Кривошапкин^{2*}

¹Институт биологии Коми НЦ УрО РАН
167982, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, 28

²Институт химии Коми НЦ УрО РАН
167982, Республика Коми, Сыктывкар, ул. Первомайская, 48

Поступила в редакцию 8.06.2016 г.

Представлены первичные результаты исследования взвесей в составе снежного покрова фоновых территорий таежной зоны Европейского северо-востока России с помощью метода динамического рассеяния света. Для данной территории средний размер частиц в снеге составляет (828 ± 311) нм, а средняя объемная доля частиц менее 1000 нм в образцах талой воды – 66,6%. Отмечена пространственная дифференциация в распределении размеров частиц в снеге исследуемых территорий. Сделан вывод о возможном влиянии рельефа на гранулометрический состав частиц. Показана взаимосвязь между содержанием элементов во взвешенных частицах снега и их размерными фракциями.

Ключевые слова: атмосферные взвеси, размеры частиц, элементный состав, нерастворимая фракция снега, фоновые территории; atmospheric suspensions, particle size, elemental composition, insoluble fraction of the snow, background areas.

Введение

Нано- и микрочастицы в рассеянной форме содержатся во всех природных геосферах Земли: атмосфере, криосфере, гидро- и биосфере, седиментосфере и в глубинных сферах Земли. Размер частиц является важной характеристикой аэрозолей, поскольку предопределяет их подвижность, площадь поверхности, сорбционные и другие свойства и в значительной мере также вещественный состав, дальность распространения в разных средах и возможность перехода частиц из одной геосферы в другую. Изучение рассеянного осадочного вещества в различных средах необходимо для понимания процессов современного осадконакопления, а также для оценки экологического состояния территории [1].

На сегодняшний день важным направлением экологических исследований является изучение механизма влияния частиц природных и техногенных взвесей на живые организмы ввиду постоянно нарастающего объема промышленных выбросов и, как следствие, опасности повышения концентрации в окружающей среде частиц техногенного происхождения (в том числе, наноразмерных). Атмосферные

аэрозоли являются неотъемлемой частью воздушной среды и играют важную роль во многих природных процессах. При этом их химический состав, происхождение и поведение в атмосфере связаны с размерами аэрозольных частиц [2, 3]. С уменьшением размера аэрозольных частиц резко возрастает относительная площадь контакта находящегося в них вещества с окружающей средой, в результате чего они становятся химически более активными.

Снежный покров, в связи с присущим ему свойством интегрального накопления загрязняющих веществ, которые адсорбируются на поверхности кристаллов в процессе их выпадения, используется в качестве планшета-индикатора загрязнения подстилающей поверхности. Снег вымывает из атмосферы твердые (аэрозоли) и растворенные в атмосферной влаге вещества. В толще снежного покрова, существующего в течение нескольких месяцев, идет накопление вещества, вымываемого при выпадении осадков и поступившего в результате локального, регионального и глобального переносов аэрозолей. Пробы снега, отобранные до начала естественного снеготаяния, дают интегральный состав аэрозолей, в то время как отобранные помесячно с ноября по март характеризуют изменчивость их поступления в течение зимнего периода [4, 5]. Исследования атмосферной взвеси в снеге фоновых и техногенных территорий в последнее время широко распространены в работах экологической направленности [6–10].

* Мария Ивановна Василевич (mivasilevich@rambler.ru); Роман Сергеевич Василевич (vasilevich.r.s@ib.komisc.ru); Василий Игоревич Михайлов (system14@rambler.ru); Павел Васильевич Кривошапкин (chemicalpasha@mail.ru).

Для изучения состава атмосферных взвесей была выбрана территория юго-восточных районов таежной зоны Республики Коми (Европейский северо-восток России). Данные районы представляют собой фоновые, удаленные от населенных пунктов, объектов промышленности и автодорог территории на открытых от растительности пространствах. В область исследования также вошла территория Печоро-Илычского биосферного заповедника, которая представлена наиболее эталонными участками, где геохимические параметры наименее всего подвержены прямому антропогенному воздействию. Установлено, что химический состав снежного покрова фоновых территорий таежной зоны данного региона формируется при преобладающем влиянии дальнего переноса веществ, поэтому его формирование происходит, в основном, за счет растворимых форм элементов [11, 12].

Цель исследования – дать оценку свойствам аэрозольных частиц (взвеси) в составе снежного покрова фоновых территорий таежной зоны Европейского северо-востока России (Республика Коми). Задачей исследования на данном этапе было оценить гранулометрические свойства частиц взвеси в снеге, выявить дифференциацию в распределении частиц по размерам и взаимосвязь размеров частиц взвеси с химическим составом снега и возможными их источниками.

Объекты и методы

Отбор проб снежного покрова проводили в 2014–2015 гг. во 2–3-й декадах марта на открытых, визуально ровных и имеющих достаточно равномерное поверхностное распределение загрязнителей в снеге площадках вдали от препятствий, создающих ветровую тень, и лесных насаждений. С целью минимизации влияния возможного локального загрязнения снега выхлопными газами отбор проб проводили в радиусе не менее 30 км вокруг городов и промышленных центров, а также на значительном удалении от автомобильных и железных дорог.

Пробы снега отбирали на всю глубину залегания снежного покрова пластиковой трубой с внутренним диаметром 5,50 см. В намеченных точках пробоотбора с площади 100 м² в зависимости от глубины снега брали 3–5 кернов в один общий для данной точки полимерный пакет, предварительно промытый бидистиллированной водой. Во избежание загрязнения образцов снега частицами почвы нижнюю часть кернов (2–3 см) отбрасывали. Количество кернов определяли на месте, исходя из условия получения общего объема пробы не менее 2,5 дм³.

Фильтрование талой воды проводили через ацетат-целлюзные фильтры. Для элементного анализа взвешенных частиц мембранные ацетат-целлюзные фильтры разлагали в СВЧ-минерализаторе «Минотавр-2» (НПФ АП «Люмэкс», Россия) по установленному алгоритму в смеси 10 см³ HNO₃ (1:5) и 0,5 см³ H₂O₂. Элементный анализ фильтрата и фильтра осуществляли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связан-

ной плазмой. Количественный химический анализ талых вод проводили в экоаналитической лаборатории Института биологии Коми НЦ УрО РАН (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.511257).

Измерение размеров частиц в исходных образцах талой воды выполняли непосредственно после таяния при достижении комнатной температуры на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Великобритания) методом динамического рассеяния света – первичным методом анализа параметров наночастиц в жидких средах. Диапазон измерения размеров частиц составлял 0,3 нм–10,0 мкм. Форму и размеры частиц исследовали на сканирующем электронном микроскопе VEGA3 SBU (TESCAN, Чехия) в режиме упруго отраженных электронов «BSE». Локальный элементный состав образцов определялся с помощью энергодисперсионного микроанализатора X-ACT (EDS), совмещенного с электронным микроскопом на основе приборно-методической базы Института химии Коми НЦ УрО РАН.

Результаты и обсуждение

Основная часть материала взвеси на фильтрах имеет пелитовую (менее 10 мкм) размерность, что помимо анализа размеров частиц подтвердили результаты сканирующей микроскопии (рис. 1, а). Представленный на микрофотографии образец содержит полидисперсные частицы различной природы и морфологии. В снежной взвеси встречаются частицы как органической, так и неорганической природы (рис. 1, б).

Наиболее крупные частицы неорганической природы можно разделить на два типа: к 1-му относятся частицы со строгой сферической формой, полидисперсные, размеры которых варьируются от 1000 до 10000 нм, в их состав входят преимущественно алюминий, кремний и кислород (рис. 2, а); ко 2-му типу относятся частицы с неупорядоченной формой и морфологией, в составе которых можно выделить преобладание магния, кальция и железа в комплексе с углеродом (рис. 2, б).

Частицы 2-го типа с большой вероятностью обусловлены органо-минеральными соединениями гумусовых веществ почв. Разброс значений размеров частиц во взвеси снежного покрова территории исследования был достаточно широк, среднее значение составило (828 ± 311) нм (табл. 1).

В среднем доминирует фракция до 1000 нм (66,6%), причем преобладают частицы размерами 500–1000 нм (41,0%). Данные по размерам частиц согласуются с тем, что в снеге фоновых территорий таежной зоны преобладают растворимые формы элементов, обусловленные дальним переносом частиц $d < 1000$ нм [13]. Полученные результаты показывают, что гранулометрический состав взвеси снега исследованной территории схож с составом снега Арктики, где диапазон размера частиц также составляет 500–5000 нм [14]. Значимое количество частиц взвеси относится и к фракции 1000–2500 нм

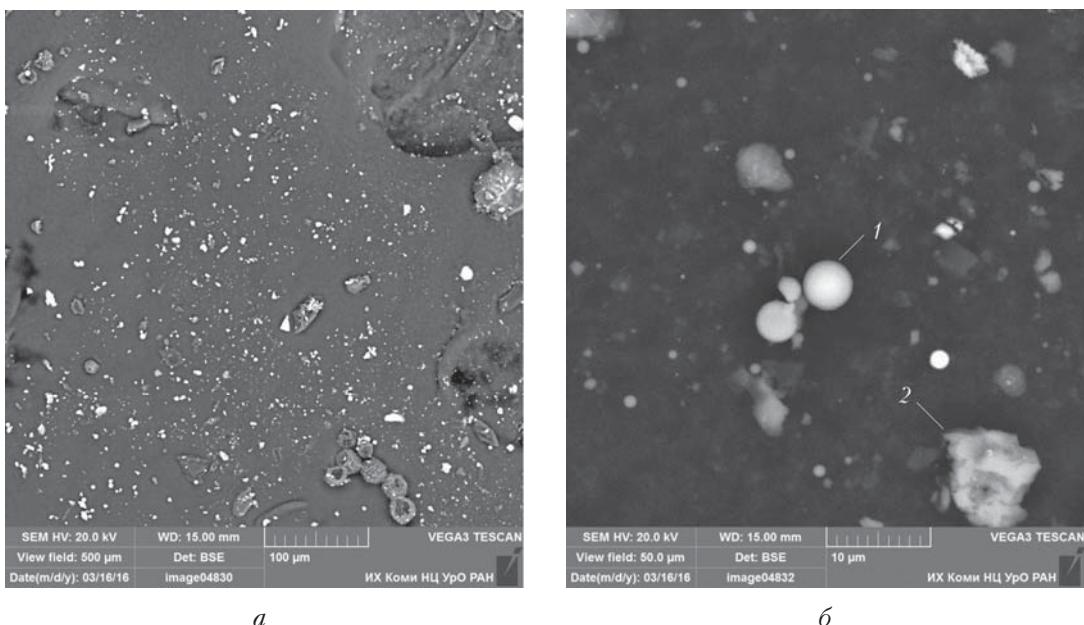


Рис. 1. Микрофотографии частиц взвеси талой воды (а) и отдельных частиц неорганической природы (б)

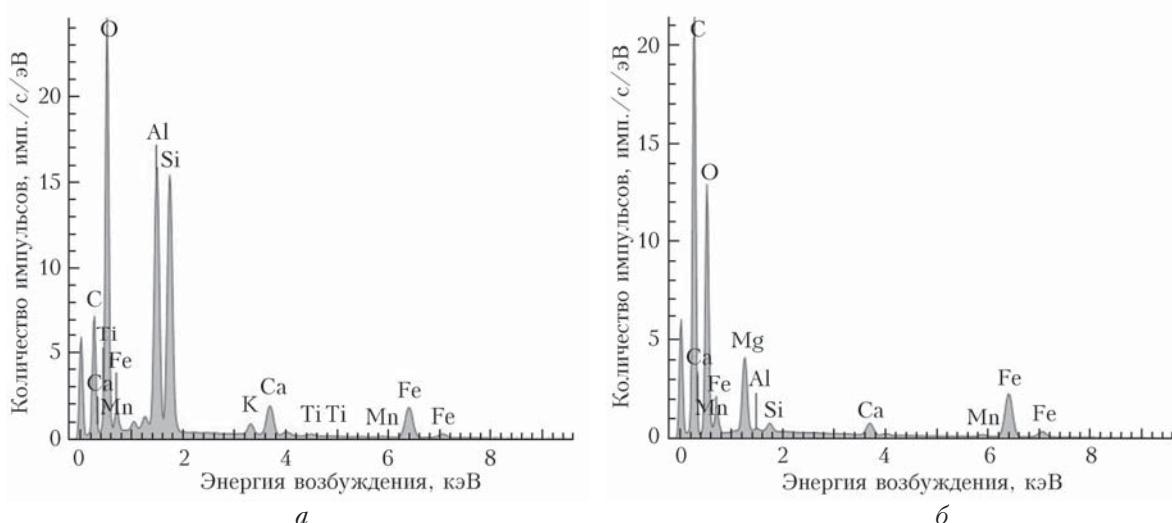


Рис. 2. Результаты элементного анализа частиц неорганической природы типа 1 (а) и типа 2 (б)

Таблица 1

Доли фракций частиц разных размеров во взвеси талой воды исследованной территории

Район	n	Доля фракции (среднее арифметическое), нм								Средний размер, нм	Медиана, нм	
		0–100	100–500	500–1000	1000–2000	2000–5000	5000–10000	0–1000	1000–2500	2500–10000		
Корткеросский	14	0,00*	40,00	11,49	47,54	0,97	0,00	51,49	48,31	0,20	$698 \pm 380^{**}$	568
Усть-Куломский	24	0,86	20,15	41,99	35,42	1,30	0,27	66,36	32,92	0,73	794 ± 275	783
Троицко-Печорский	14	1,11	1,63	32,52	62,33	2,41	0,00	35,26	64,12	0,63	1100 ± 270	1020
Вуктыльский	11	2,66	2,81	50,74	42,88	0,91	0,00	56,21	43,42	0,37	1007 ± 245	973
Печоро-Ильчский заповедник	7	0,52	63,49	35,21	0,30	0,23	0,25	99,22	0,30	0,48	460 ± 137	559
Для всей территории	70	1,29	23,50	41,07	32,64	1,24	0,26	66,64	32,52	0,84	828 ± 311	783

* Доля фракции (%); ** Отклонение среднего арифметического; n — количество отобранных проб в каждом регионе.

(32,6%). Один из мощных источников грубодисперсных аэрозолей ($d > 1000$ нм) естественного происхождения — образование почвенно-эрзационных частиц в результате пыления под действием ветра легко эродируемых поверхностей [15].

Таким образом, более 65% частиц относятся к диапазону размеров от 100 до 1000 нм. Это указывает на то, что наряду с мелкодисперсной фракцией до 1000 нм, обусловленной переносом частиц за счет дальнего переноса веществ, существенный вклад в состав снежной взвеси привносят частицы почвенно-эрзационного происхождения, это оказывает влияние на химический состав талых вод. Распределение величин средних размеров частиц по территории исследования происходит неравномерно (рис. 3).

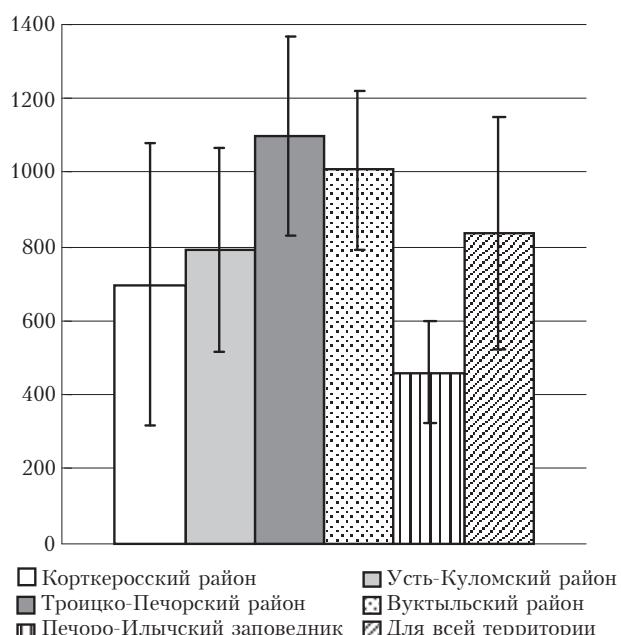


Рис. 3. Диаграмма распределения средних размеров частиц в снежной взвеси по районам

Так, близкие распределения по размерам наблюдались в Корткеросском и Усть-Куломском районах. Значительно более крупные фракции преобладают в снежной взвеси неохранной территории Троицко-Печорского района, где наблюдался больший вклад частиц диаметром 1000–2000 нм. Напротив, на территории Печоро-Илычского заповедника наблюдается преобладание частиц мелкой фракции 100–500 нм. Различия в распределении средних величин размеров частиц снежной взвеси по исследованной территории могут быть обусловлены рельефом, поскольку происходит постепенное увеличение размеров частиц с запада на восток от Корткеросского района к Троицко-Печорскому, где находится зона условного депрессионного прогиба и более низкие высотные отметки в пунктах отбора проб. Территория заповедника расположена в более высокой предгорной области, где в атмосфере преобладают аэрозольные частицы более мелких фракций. Была построена зависимость высотных отме-

ток и средних величин размеров частиц со значимым уровнем коэффициента аппроксимации $r = 0,28$ ($n = 67$, $r_{cr} = 0,23$). Эти тенденции в распределении частиц в снежном покрове также представлены на рис. 4.

Дополнительно был проведен анализ разброса размеров частиц по «профилю» снежной толщи с целью посмотреть распределение частиц по размерам от подстилающей поверхности (почвы) до поверхности снежного покрова. Так, наблюдались значимый тренд в сторону снижения доли фракции 500–1000 нм ($n = 8$, $r_{cr} = 0,71$, $r = 0,90$) и увеличение доли фракции частиц 100–500 нм ($n = 8$, $r_{cr} = 0,71$, $r = 0,89$) от подстилающей поверхности вверх. В верхних слоях снежного покрова значительно снижается среднее значение размера частиц. Можно утверждать, что на фоновых территориях в нижних слоях над подстилающей поверхностью идет накопление в снеге более крупных частиц почвенно-эрзационного происхождения, а в верхних слоях преобладают мелкоразмерные частицы, обусловленные дальним переносом веществ.

Для оценки взаимосвязи размеров частиц взвеси талой воды с химическим составом и перераспределением веществ между растворимой и малорастворимой фракцией снега применяли корреляционный анализ (табл. 2). Анализ корреляционных зависимостей проводили как для общепринятых фракций частиц (группа фракций 1), так и для более дробных (группа фракций 2), что позволило выявить дополнительные взаимосвязи фракций с элементами. Результаты анализа показали, что существует значимая взаимосвязь наиболее мелкой фракции с такими элементами, как цинк и сера.

Таблица 2
Корреляционный анализ доли фракций частиц в растворе талой воды и доли нерастворимых форм микроэлементов ($n = 68$, $r_{cr} = 0,24$), 2014–2015 гг.

Элемент	Группа фракций 1, нм			Группа фракций 2, нм				
	0–1000	1000–2500	2500–10000	100–500	500–1000	1000–2000	2000–5000	5000–10000
Al	0,27	-0,29				-0,30		
Ca						0,24		
Cu								
Fe		-0,26	0,30			-0,27	0,24	
Mg						0,32		
Na						0,26		
Pb	0,25	-0,29	0,38			-0,30	0,32	
Zn					0,28		0,24	
P	0,30	-0,32				-0,34	0,27	
S	0,29	-0,29		0,48		-0,31		

Наблюдаются значимые уровни взаимосвязи нерастворимой доли алюминия, свинца, фосфора и серы с фракцией 0–1000 нм, при этом отсутствует взаимосвязь с фракцией 500–1000 нм, что указывает на то, что эти элементы равномерно представлены в частицах размерной фракции < 1000 нм.

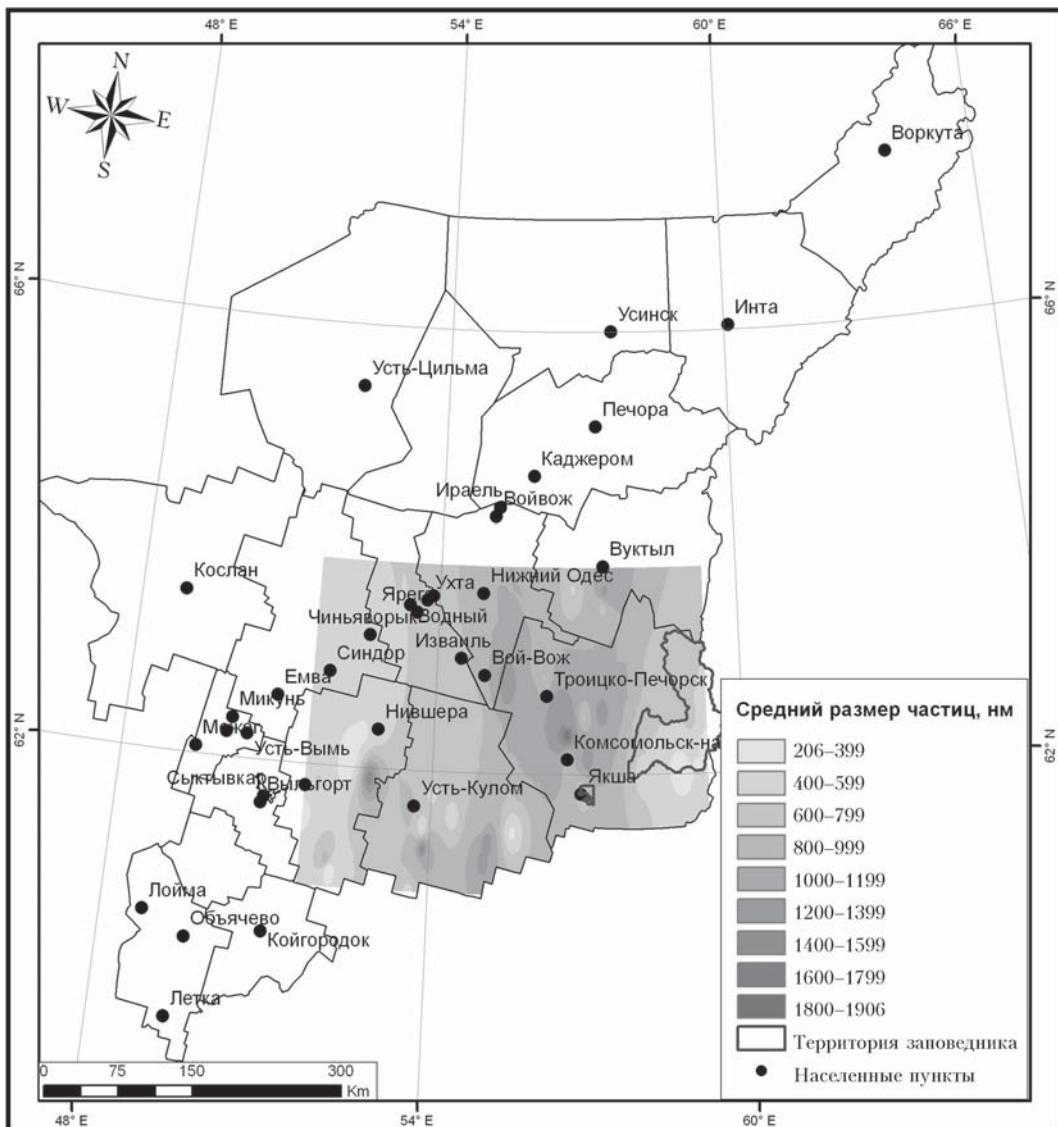


Рис. 4. Карта-схема распределения средних значений размеров частиц взвеси снежного покрова в районе измерений

Большая группа элементов имеет высокую степень обусловленности присутствия в снеге с фракцией крупноразмерных частиц (5000–10000 нм). Если разбирать тенденции на основе коэффициентов корреляции поэлементно, то можно отметить, что малорастворимые формы алюминия сосредоточены в мелкоразмерной фракции. Для кальция характерно присутствие в средней фракции частиц взвеси 1000–2000 нм, имеющей природные эрозионные источники поступления [1, 10, 16, 17].

Такой элемент, как железо, взаимосвязан с широким диапазоном частиц от 2500 до 10000 нм. Для макрокомпонентов натрия и магния наблюдается взаимосвязь с крупноразмерной фракцией частиц 5000–10000 нм, что обусловлено преимущественно их почвенно-эрзационным поступлением. Эти выводы подтверждаются результатами сканирующей микроскопии и элементного анализа частиц. Цинк и свинец имеют взаимосвязь как с мелкой, так и крупной фракцией частиц, что указывает на

одновременное участие природных и техногенных процессов в формировании этих элементов в зимних атмосферных осадках. Последнее подтверждается данными других исследователей [15]. Биогенные элементы – фосфор и сера – в основном связаны с мелкодисперсной фракцией частиц.

Анализ данных с использованием однофакторного метода дисперсии подтвердил и дополнил тенденции, отраженные результатами корреляционного анализа (табл. 3). Был установлен значимый уровень взаимосвязи между отдельными элементами и фракциями размеров частиц. Подтвердилась связь кальция с фракцией 1000–2000 нм, а также установлена связь с частицами более мелкой фракции (500–1000 нм). Фосфор имеет значимый уровень взаимосвязи частицами < 1000 нм.

Отмечено присутствие свинца, как в составе частиц мелкого размера, так и более крупных терригенных частиц. Отмечена связь с мелкой фракцией частиц (500–1000 нм) таких элементов, как

Таблица 3

Результаты дисперсионного анализа

Элемент	Размеры частиц, нм									
	100–500		500–1000		1000–2000		2000–5000		5000–10000	
	F	p	F	p	F	p	F	p	F	p
Ca	0,229	0,994	10,061*	0,001	3,383	0,003	0,285	0,995	0,233	0,976
Cd	2,150	0,017	8,217	0,002	0,671	0,865	0,340	0,987	0,621	0,737
Cr	1,515	0,122	10,759	0,001	0,949	0,577	0,997	0,472	0,279	0,960
Cu	1,852	0,043	10,533	0,001	0,767	0,773	1,649	0,093	1,092	0,284
Fe	3,923	0,000	1,733	0,207	0,857	0,676	1,098	0,381	1,976	0,073
K	0,474	0,984	2,157	0,123	1,620	0,132	2,998	0,002	0,359	0,922
Mn	1,977	0,029	5,895	0,006	1,393	0,224	0,796	0,676	1,552	0,168
Na	3,131	0,002	0,896	0,634	0,900	0,630	1,913	0,043	2,534	0,024
Pb	17,479	0,000	1,165	0,444	0,669	0,867	1,522	0,132	2,926	0,011
P	11,446	0,000	0,763	0,744	0,910	0,619	1,033	0,439	2,120	0,055

* Полужирным шрифтом выделены значения, указывающие на взаимосвязь между отдельными элементами и фракциями размеров частиц.

кадмий, хром, медь и марганец. Железо и натрий, несмотря на преимущественно терригенное происхождение, показали высокое сродство с частицами от 100 до 500 нм.

Таким образом, согласно нашим данным, можно выделить три группы элементов: 1) элементы, обусловленные преимущественно присутствием частиц мелкого размера <1000 нм (P, S, Cr, Cu, Cd); 2) элементы, связанные с крупной взвесью (Mg, Ca, K); 3) элементы, связанные с широким диапазоном размеров частиц (Pb, Zn, Fe, Mn, Na).

Заключение

Представлены первичные сведения о свойствах взвесей в снежном покрове фоновых территорий таежной зоны Европейского северо-востока России. Во взвеси доминирует фракция 0–1000 нм (66,6%), среднее значение размера частиц по результатам двулетних наблюдений составило (828 ± 311) нм. Отмечено изменение в распределении размеров частиц по толще снежного покрова, более крупные частицы почвенно-эрзационного происхождения сконцентрированы у подстилающей поверхности. Наблюдается пространственная дифференциация в распределении частиц по территории исследования, которая в некоторой степени взаимосвязана с особенностями рельефа территории. В областях более пониженного рельефа — пункты отбора в Троицко-Печорском и Вуктыльском районах — наблюдается увеличение средних размеров частиц в снеге. Установлены взаимосвязи между содержанием элементов в снеге в составе взвешенных частиц и их размерными фракциями. Так, фосфор, сера, хром, медь и кадмий входят в состав преимущественно частиц мелкого размера (< 1000 нм), макроэлементы магний, кальций, калий связаны с крупной взвесью, а Pb, Zn, Fe, Mn, Na — элементы, предположительно, связанные с широким диапазоном размеров частиц.

1. Lisitzin A.P. Sea-Ice and Iceberg Sedimentation in the Ocean. Recent and Past. Berlin: Springer Verl., 2002. 563 p.
2. Zhiyuan C., Shichang K., Dake Q. Seasonal features of aerosol particles recorded in snow from Mt. Qomolangma (Everest) and their environmental implications // J. Environ. Sci. 2009. V. 21. P. 914–919.
3. Nordenhall C., Pourazar J., Blomberg A., Levin J.O., Sandstrom T., Adelroth E. Airway inflammation following exposure to diesel exhaust: A study of time kinetics using induced sputum // Eur. Respir. J. 2000. V. 15. P. 1046–1051.
4. Бояркина А.П., Байковский В.В., Васильев Н.В., Глухов Г.Г., Медведев М.А., Писарева Л.Ф., Резиков В.И., Шелудько С.И. Аэрозоли в природных планшетах Сибири. Томск: Изд-во ТГУ, 1993. 157 с.
5. Горюнова Н.В., Шевченко В.П. Новые данные о распределении и вещественном составеnano- и микрочастиц в снеге Арктики // Пробл. Арктики и Антарктики. 2013. № 4. С. 71–78.
6. Голохваст К.С., Чекрыков И.Ю., Паничев А.М., Куку П.Ф., Христофорова Н.П., Гульков А.Н. Первые данные по вещественному составу атмосферных взвесей Владивостока // Изв. Самар. науч. центра РАН. 2011. Т. 13, № 1(8). С. 1853–1857.
7. Серёдкин И.В., Чайка В.В., Сутырина С.В., Голохваст К.С. Оценка гранулометрического состава взвесей в снеге Сихотэ-Алинского заповедника и близлежащего поселка Терней // Изв. Самар. науч. центра РАН. 2015. Т. 17, № 5. С. 310–313.
8. Таловская А.В., Язиков Е.Г., Панченко М.В., Козлов В.С. Мониторинг потоков аэрозольных выпадений в фоновых районах Томской области // Оптика атмосф. и океана. 2007. Т. 20, № 6. С. 517–523.
9. Таловская А.В., Симоненков Д.В., Филимоненко Е.А., Белан Б.Д., Язиков Е.Г., Рычкова Д.А., Ильинок С.С. Исследование состава пылевого аэрозоля на фоновой и городской станциях наблюдения в Томском регионе зимой 2012/13 г. // Оптика атмосф. и океана. 2014. Т. 27, № 11. С. 999–1005.
10. Шевченко В.П., Воробьев С.Н., Кирпотин С.Н., Крицков И.В., Манасытов Р.М., Покровский О.С., Политова Н.В. Исследование нерастворимых частиц

- в снежном покрове Западной Сибири на профиле от Томска до эстуария Оби // Оптика атмосф. и океана. 2015. Т. 28, № 6. С. 499–504.
11. Васильевич М.И., Безносиков В.А., Кондратенок Б.М. Химический состав снежного покрова на территории таежной зоны Республики Коми // Водные ресурсы. 2011. Т. 38, № 4. С. 494–506.
12. Васильевич М.И., Безносиков В.А., Кондратенок Б.М. Накопление растворимых и малорастворимых форм металлов в снежном покрове таежной зоны Европейского северо-востока России // Геоэкология. 2015. № 2. С. 111–118.
13. Малахов С.Г., Маханько Э.П. Выброс токсичных металлов в атмосферу и их накопление в поверхностном слое земли // Успехи химии. 1990. Т. 59, вып. 11. С. 1777–1798.
14. Шевченко В.П., Лисицын А.П., Штайн Р., Горюно娃 Н.В., Клювогин А.А., Кравчишина М.Д., Кривс М., Новигатский А.Н., Соколов В.Т., Филиппов А.С., Хаас Х. Распределение и состав нерастворимых частиц в снеге Арктики // Проблемы Арктики и Антарктики. 2007. № 75. С. 106–118.
15. Куценогий К.П., Куценогий П.К. Аэрозоли Сибири. Итоги семилетних исследований // Сиб. экол. ж. 2000. № 1. С. 11–20.
16. Орлов Д.С. Микроэлементы в почвах и живых организмах // Сорос. образов. ж. 1998. № 1. С. 61–68.
17. Liu X.D., Zhu J., Van Espen P., Adams F., Xiao R., Dong S.P., Li Y.W. Single particle characterization of spring and summer aerosols in Beijing: Formation of composite sulfate of calcium and potassium // Atmos. Environ. 2005. V. 39. P. 6909–6918.

M.I. Vasilevich, R.S. Vasilevich, V.I. Mikhailov, P.V. Krivoshapkin. Evaluation of the atmospheric particles properties in the snow of the taiga zone background territories of European North-East of Russia.

The article presents primary results of the study of sediments in the composition of the snow cover background territories of taiga zone of European North-East of Russia using the method of dynamic light scattering. The average size of particles in the snow is 828 ± 311 nm, and the average volumetric fraction of particles less than 1000 nm in samples of melt water is 66.6%. Spatial differentiation in the distribution of particle sizes in the snow of the areas under study is detected. The conclusion about the possible impact of the relief on the granulometric composition of the particles is made. The relationship between the content of elements in suspended particles of snow and their size fractions is shown.