УДК 551.577:551.578.46(470.11)

ГЕОХИМИЯ РАССЕЯННОГО ОСАДОЧНОГО ВЕЩЕСТВА СНЕГА В ПРИМОРСКОМ РАЙОНЕ АРХАНГЕЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ

Стародымова Д.П., Шевченко В.П., Белоруков С.К., Булохов А.В., Коробов В.Б., Яковлев А.Е.

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

Пробы снега были отобраны в феврале – марте 2016 г. в Приморском районе Архангельской области в фоновых районах и в непосредственной близости от шоссе для изучения рассеянного осадочного вещества. Нерастворимая фракция была выделена из талой снеговой воды на лавсановые ядерные фильтры методом вакуумной фильтрации, а затем проанализирована методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Микроэлементный состав нерастворимых частиц слабо подвержен пространственным вариациям. Вблизи шоссе наблюдается повышенное содержание титана и сниженное кадмия, свинца и висмута в нерастворимом веществе снега, что связано с повышенной пылевой нагрузкой, исходящей от дорожного полотна и обочин, не покрытых снегом. При этом концентрации всех элементов в талом снеге существенно возрастают вблизи от дороги. Коэффициенты обогащения относительно среднего состава земной коры для большинства элементов близки к единице. Дополнительный источник вещества, отличный по составу от земной коры, является важным для кадмия, свинца и висмута, которые поступают с дальним атмосферным переносом от удаленных антропогенных источников. Были проведены оценки среднемесячных потоков этих элементов, которые были сопоставлены с литературными данными по потокам тяжелых металлов в Архангельской области в летние месяцы. Полученный нами поток свинца вблизи от шоссе находится на том же уровне, что и поток свинца вблизи от городов, в то время как поток кадмия ниже на порядок, чем потоки, полученные в летние месяцы в Архангельске.

Ключевые слова: рассеянное осадочное вещество, снежный покров, тяжелые металлы, природные архивы, Белое море

GEOCHEMISTRY OF DISPERSED SEDIMENTARY MATTER OF SNOW IN PRIMORSKYI DISTRICT OF ARKHANGELSK REGION

Starodymova D.P., Shevchenko V.P., Belorukov S.K., Bulokhov A.V., Korobov V.B., Yakovlev A.E.

Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, e-mail: d.smokie@gmail.com

Snow samples were collected in February–March 2016 in Primorskyi District of Arkhangelsk Region both in background areas and in vicinity of the roadway in order to dispersed sedimentary matter research. Insoluble particulate matter of snow was separated from melted snow with vacuum filtration on lavsan nuclear filters and further was analyzed using inductively-coupled plasma mass-spectrometry. Trace-element composition of insoluble particles slightly varies from site to site. Higher titanium content and lower ones of cadmium, lead and bismuth in particulate matter of snow are obtained in vicinity of the roadway suggesting dust load from the roadbeds and roadsides uncovered with snow. However element concentration in melted snow sufficiently increase in vicinity of road. Enrichment factors relatively to mean concentration of the Earth's crust for the majority of elements are close to 1. Additional source of the mater distinguished from the Earth's crust composition is important for the cadmium, lead and bismuth arrived from the long-range atmospheric transport from remote anthropogenic sources. Monthly average fluxes of these elements were evaluated and compared with reported data on heavy metals fluxes in Arkhangelsk Region in summer months. Obtained flux of lead near the roadway is on the level of near the cities flux. Cadmium flux is an order lower than those ones obtained in summer months in Arkhangelsk.

Keywords: dispersed particulate matter, snow cover, heavy metals, natural archives, White Sea

Снег вымывает из атмосферы и накапливает аэрозольные частицы, поэтому снежный покров может быть использован как природный архив эолового вещества [1–4]. Рассеянное осадочное вещество в снеге характеризует дальний атмосферный перенос в зимний период, так как влияние местных источников пыли ослаблено, поскольку окружающая суша покрыта снегом, водоемы – льдом, возрастает влияние дальнего атмосферного переноса вещества [5–9]. Отбор проб в конце зимнего сезона дает возможность оценить величину потока на поверхность земли за весь период снегозалегания. Изучение геохимии снежного покрова на севере Европейской части России проводилось многими авторами [4, 9–11]. Особое внимание уделялось геохимии снежного покрова в районах воздействия промышленных источников.

Материалы и методы исследования

Исследования снега проводились в период 29 февраля – 3 марта 2016 г. в Приморском районе Архангельской области. Для характеристики зимнего аэрозоля были отобраны семь проб снега [12]. Во избежание загрязнения проб частицами подстилающей почвы отбор производился с поверхности льда трёх озер: оз. Пикалёво (78 км к западу от Архангельска), оз. Светлое (65 км к северо-востоку от Архангельска) и оз. Заднее (27 км к югу от Архангельска, 5 проб) (рис. 1).

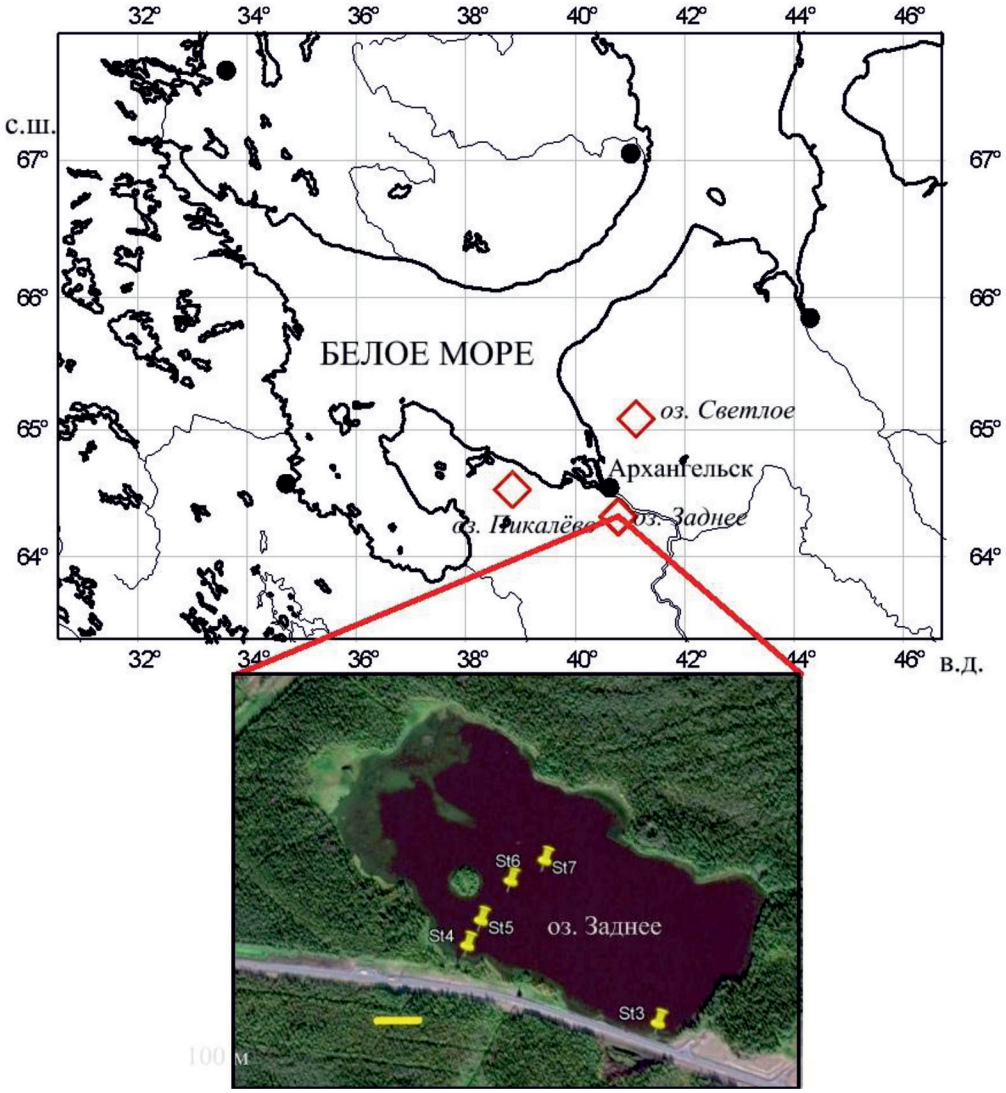

Рис. 1. Схема точек отбора проб снега в Приморском районе Архангельской области

Места пробоотбора, расположенные на первых двух озерах, могут считаться фоновыми, в то время как последнее озеро располагается в непосредственной близости от федеральной трассы Архангельск – Москва. Для оценки влияния локального источника загрязнения (трассы) отбор снега на оз. Заднее осуществлялся с пяти точек, расположенных на разном удалении от шоссе. Отбор проб снега проводился в одноразовые полиэтиленовые мешки с помощью пластиковой лопаты во избежание загрязнения металлами. Снег собирался с квадратных площадок размером стороны в первые дм на всю глубину залегания снежного покрова. В лаборатории снег был переложен в предварительно отмытые пластиковые баки и растапливался при комнатной температуре. После растапливания снега был отмечен суммарный объем полученной талой воды, который составил от 4,5 до 18,5 л.

Взвешенное вещество снега было выделено методом вакуумной фильтрации на ядерные лавсановые фильтры диаметром 47 мм с порами 0,45 мкм, предварительно отмытые в соляной кислоте и взвешенные на аналитических весах с точностью до 0,01 мг для определения массовой концентрации взвеси. Для каждой пробы проводилась фильтрация на три фильтра с фиксацией суммарного объёма талой воды, прошедшей через фильтр. После фильтрации все фильтры были упакованы в чашки Петри и высушены в сушильном шкафу при 55°С. После высушивания ядерные фильтры были повторно взвешены, для каждой пробы была вычислена средняя массовая концентрация нерастворимых частиц.

По одному фильтру для каждой пробы были проанализированы на содержание микроэлементов. Для этого фильтры помещались в тефлоновые бюксы, и нерастворимые частицы на фильтрах подверглись разложению смесью концентрированных кислот (HF, HNO_3) и H_2O_2. После разложения вещества сам фильтр вынимался из бюкса и промывался азотной кислотой из пипетки, разложенное вещество в бюк-

се выпаривалось на плитке до растворимых солей, а затем было разбавлено до нужного объема 5% раствором HNO_3. Величины навески составили от 0,80 до 7,19 мг. Для оценки точности анализа и полноты разложения материала вместе с пробами разлагались также чистые фильтры из той же партии и фильтры с добавлением соизмеримой навески геохимических стандартов аллювиальных отложений GSD2 и GSD6. Содержание микроэлементов и титана в полученных растворах измерялось с помощью масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) Agilent 7500. Были измерены концентрации 38 элементов.

Результаты исследования и их обсуждение

Массовая концентрация нерастворимых частиц в снеге фоновых районов составила 1,1 (оз. Пикалёво) и 2,1 мг/л (оз. Светлое). Концентрация взвеси в снеге оз. Заднее сильно зависит от расстояния от дороги и варьирует от 1,7 в наиболее удаленной от дороги (320 м) точки до 27,6 мг/л в точке, расположенной в 12 м от обочины [12]. Массовая концентрация взвеси в снеге поблизости от дороги резко убывает с расстоянием и на расстоянии 250–300 м достигает уровня, характерного для фоновых районов Архангельской области.

Микроэлементный состав нерастворимой фракции снега достаточно однороден, разброс содержаний незначителен для большинства элементов. Для нескольких элементов размер относительного стандартного отклонения существенно выше, чем для большинства элементов: Cd (73%), Pb (72%), Bi (69%) и Ti (44%). Эти элементы демонстрируют наибольшую пространственную неоднородность в распределении содержаний, которая связана с пробами, отобранными на оз. Заднее, и связана, по-видимому, с локальным влиянием шоссе.

Распределение титана имеет обратную тенденцию по сравнению с распределением кадмия, свинца и висмута. Максимальное содержание титана наблюдается в пробе, отобранной в непосредственной близости от дороги, в то время как содержание кадмия, свинца и висмута возрастает с увеличением расстояния до дороги (рис. 2).

Такая закономерность объясняется поступлением от непокрытой снегом дороги и обочин более грубозернистого материала, обогащенного титаном и обедненного тяжелыми металлами. При этом концентрации микроэлементов элементов в талом снеге убывают при удалении от дороги, что в целом соответствует распределению концентрации взвеси.

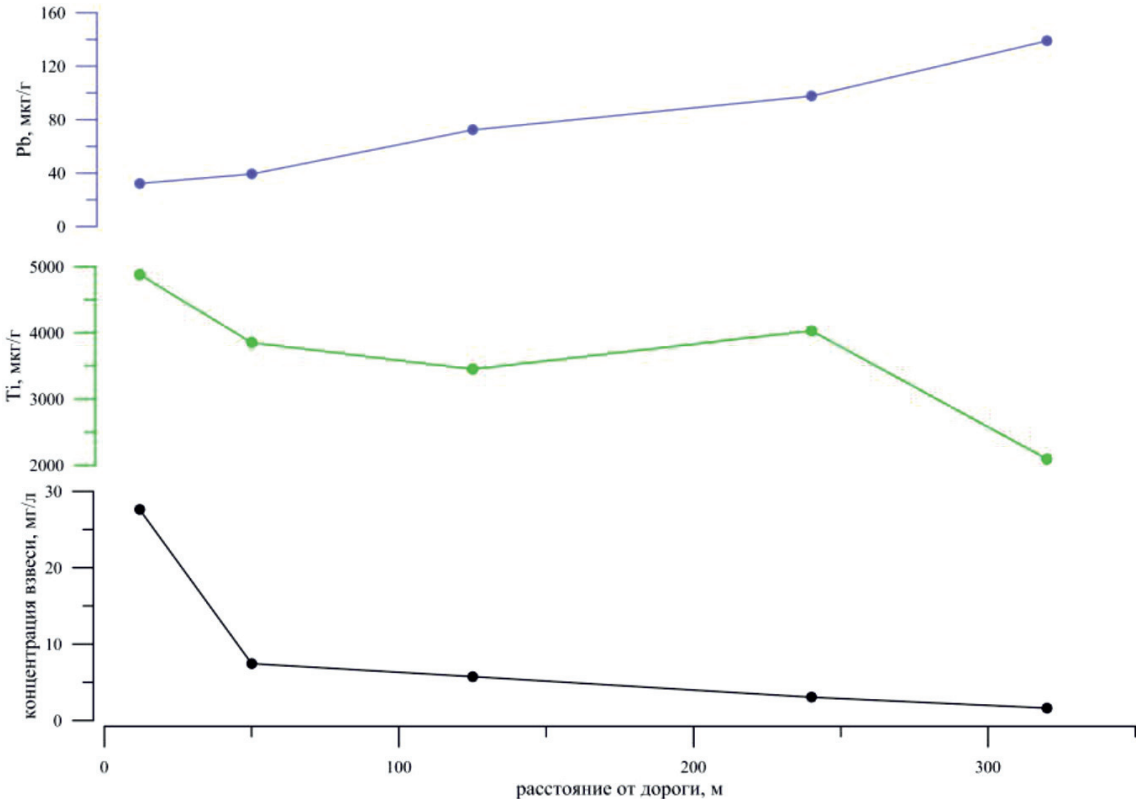

Рис. 2. Распределение концентрации взвеси и содержания элементов в нерастворимой фракции снега

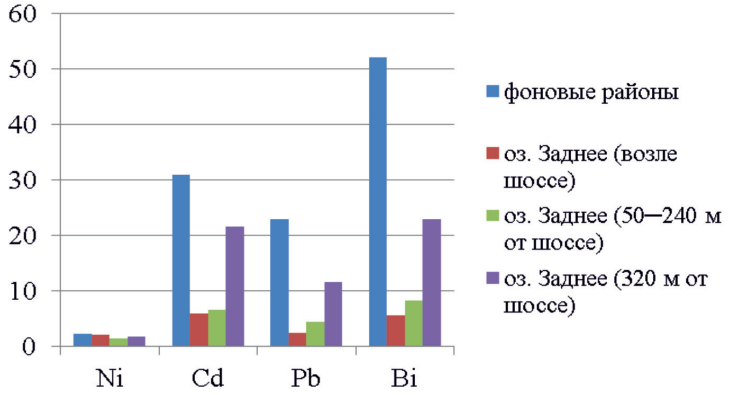

Рис. 3. Средние значения коэффициентов обогащения в фоновых и импактных точках пробоотбора

Значения величин потоков рассеянного осадочного вещества и микроэлементов

	суммарная пылевая нагрузка	Ni	Cd	Pb	Bi
единица измерения	г/м^2/мес.	мкг/м^2/мес.	мкг/м^2/мес.	мкг/м^2/мес.	мкг/м^2/мес.
фоновые районы (N = 3)	0,073	4,5	0,20	15	0,23
оз. Заднее (12 м от шоссе)	1,25	97,3	0,88	42	0,9
оз. Заднее (50–240 м от шоссе) (N = 3)	0,25	16,1	0,2	16	0,28
Архангельская область (весна – лето) [15]			3–11	30–50	

Для выявления источников элементов были вычислены коэффициенты обогащения (КО) относительно среднего состава верхней части континентальной земной коры по формуле

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

где Эл. и Sc – это концентрации данного элемента и скандия в образце и в земной коре [13] соответственно. Скандий был взят в качестве индикатора литогенного источника вещества. Значения КО, превышающие 5, свидетельствуют о дополнительном источнике вещества, отличном по составу от среднего состава верхней части континентальной земной коры.

Исходя из значений КО о дополнительном источнике поступления, можно говорить только в отношении кадмия, свинца и висмута, в то время как все остальные измеренные элементы имеют КО, близкие к единице. В пробе, отобранной в непосредственной близости от дороги, наблюдаются наименьшие КО для кадмия, свинца и висмута (рис. 3), что может свидетельствовать о значительном разбавлении нерастворимого вещества снега литогенной пылью вблизи от дороги. Ранее было показано различие [12] вещественного состава рассеянного осадочного вещества импактных и фоновых проб, которая заключается в существенно большей примеси сфер сгорания углеродного состава в пробах, отобранных вблизи дороги. В фоновых районах (оз. Пикалёво, Светлое и точка на максимальном удалении от дороги на оз. Заднее) большее значение приобретает материал, поступающий из удаленных источников, поэтому значения КО для тех элементов, которые связаны с антропогенным загрязнением, существенно выше в фоновых районах.

Для вычисления величин потоков нерастворимых частиц и отдельных элементов была использована формула

$$D\ [мкг/м^2/мес] = C\ [мкг/м^3] * R\ [м] / T\ [мес],$$

где D – поток вещества на поверхность, C – концентрация металлов в талом снеге, R – сумма осадков, выпавших за зиму (данные взяты из архива погоды [14] для метеостанции Архангельск), T – время снегозалегания (4 месяца).

В таблице приведены значения потоков кадмия, свинца, висмута, а также суммарный поток рассеянного осадочного вещества в зимний период. Несмотря на более высокие значения КО для тяжелых металлов в фоновых районах, их поток на поверхность значительно выше вблизи от дороги.

Приведенные в таблице данные сравнения для кадмия и свинца существенно превышают полученные нами величины потоков из-за того, что авторы работы [10] анализировали пробы, отобранные рядом с Архангельском. Кроме того, надо учитывать, что в летнее время существенный вклад в концентрации тяжелых металлов вносится местной литогенной пылью.

Выводы

Концентрация взвеси в снеге Приморского района Архангельской области в значительной мере зависит от близости локальных источников загрязнения. Рассеянное осадочное вещество снега достаточно однородно по микроэлементному составу, однако содержание некоторых элементов демонстрирует зависимость от расположения относительно автомобильной дороги. Содержание титана и концентрация взвеси убывает при удалении от дороги, в то время как содержание кадмия, свинца и висмута – растет, что может быть связано с существенным разбавлением взвеси более грубозернистой пылью, источником которой является автотрасса. Расчет коэффициентов обогащения металлами относительно среднего состава земной коры позволил выявить три элемента, для которых дополнительный (антропогенный) источник вещества является превалирующим – кадмий, свинец, висмут. Среднемесячные потоки этих элементов вблизи от шоссе в 2–4 раза превышают потоки в фоновых районах.

Авторы благодарны академику А.П. Лисицыну за поддержку и ценные советы, С.И. Климову, Н.М. Кокрятской, А.С. Лохову за помощь в отборе проб снега. Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения наук о Земле РАН (Программа IV.8.5, тема № 0149-2015-0060).

Список литературы

1. Аэрозоли в природных планшетах Сибири / А.П. Бояркина, В.В. Байковский, Н.В. Васильев и др. – Томск: Изд-во ТГУ, 1993. – 157 с.

2. 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.

3. Анализ данных наблюдений аэрозольного загрязнения снегового покрова в окрестностях Томска и Северска / В.Ф. Рапута [и др.] // Оптика атмосферы и океана. – 2011. – Т. 24, № 1. – С. 74–78.

4. Caritat P. de, Ayras 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.

5. Dong Z., Li Z., Wang F., Zhang M. Characteristics of atmospheric dust deposition in snow on the glaciers of the eastern Tien Shan, China / Journal of Glaciology. – 2009. – vol. 55, № 193. – P. 797–804.

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

7. Zhang Y., Mahowald N., Scanza R.A., Journet E., Desboeufs K., Albani S., Kok J.F., Zhuang G., Chen Y., Cohen D.D., Paytan A., Patey M.D., Achterberg E.P., Engelbrecht J.P., Fomba K.W. Modeling the global emission, transport and deposition of trace elements associated with mineral dust // Biogeosciences. – 2015. – vol. 12. – P. 5771–5792.

8. Первые данные о составе пыли, окрасившей снег на Европейском севере России в желтый цвет (март 2008 г.) / В.П. Шевченко и [др.] // Доклады Академии наук. – 2010. – Т. 431, № 5. – С. 675–679.

9. Исследование нерастворимых частиц в снежном покрове Западной Сибири на профиле от Томска до эстуария Оби / В.П. Шевченко и [др.] // Оптика атмосферы и океана. – 2015. – Т. 28, № 6. – С. 499–504.

10. Особенности распределения и вещественного состава рассеянного осадочного вещества в снежном покрове водосборного бассейна Белого моря в конце зимнего периода / Шевченко В.П. и [др.] // Научный альманах. – 2015. – № 12–2 (14). – С. 507–513.

11. Стародымова Д.П., Шевченко В.П., Боев А.Г. Вещественный и элементный состав нерастворимых частиц в снеге северо-западного побережья Кандалакшского залива Белого моря // Успехи современного естествознания. – 2016. – № 12–2. – С. 449–453.

12. Рассеянное осадочное вещество в снежном покрове водосбора Двинского залива Белого моря / А.В. Булохов [и др.] // Комплексные исследования Мирового океана. Материалы II Всероссийской научной конференции молодых ученых. – 2017. – С. 451–454.

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

14. Архив погоды в Архангельске [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://rp5.ru/Архив_погоды_в_Архангельске (дата обращения 03.12.2017).

15. Виноградова А.А., Котова Е.И. Металлы в атмосферных осадках и в водах озер на северо-западе России // Экологическая химия. – 2016. – Т. 25. № 1. – С. 52–61.

References

1. Ajerozoli v prirodnyh planshetah Sibiri / A.P. Bojarkina, V.V. Bajkovskij, N.V. Vasilev i dr. Tomsk: Izd-vo TGU, 1993. 157 p.

2. Lisicyn A.P. Processy v vodosbore Belogo morja: podgotovka, transportirovka i otlozhenie osadochnogo materiala, potoki veshhestva, koncepcija «zhivogo vodosbora» // Sistema Belogo morja. T. I. Prirodnaja sreda vodosbora Belogo morja. M.: Nauchnyj mir, 2010. pp. 353–445.

3. Analiz dannyh nabljudenij ajerozolnogo zagrjaznenija snegovogo pokrova v okrestnostjah Tomska i Severska / V.F. Raputa [i dr.] // Optika atmosfery i okeana. 2011. T. 24, no. 1. pp. 74–78.

4. Caritat P. de, Ayras 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. pp. 2609–2626.

5. Dong Z., Li Z., Wang F., Zhang M. Characteristics of atmospheric dust deposition in snow on the glaciers of the eastern Tien Shan, China / Journal of Glaciology. 2009. vol. 55, no. 193. pp. 797–804.

6. Lisitzin A.P. Sea-ice and Iceberg Sedimentation in the Ocean: Recent and Past / A.P. Lisitzin. B.: Springer, 2002. 563 p.

7. Zhang Y., Mahowald N., Scanza R.A., Journet E., Desboeufs K., Albani S., Kok J.F., Zhuang G., Chen Y., Cohen D.D., Paytan A., Patey M.D., Achterberg E.P., Engelbrecht J.P., Fomba K.W. Modeling the global emission, transport and deposition

of trace elements associated with mineral dust // Biogeosciences. 2015. vol. 12. pp. 5771–5792.

8. Pervye dannye o sostave pyli, okrasivshej sneg na Evropejskom severe Rossii v zheltyj cvet (mart 2008 g.) / V.P. Shevchenko i [dr.] // Doklady Akademii nauk. 2010. T. 431, no. 5. pp. 675–679.

9. Issledovanie nerastvorimyh chastic v snezhnom pokrove Zapadnoj Sibiri na profile ot Tomska do jestuarija Obi / V.P. Shevchenko i [dr.] // Optika atmosfery i okeana. 2015. T. 28, no. 6. pp. 499–504.

10. Osobennosti raspredelenija i veshhestvennogo sostava rassejannogo osadochnogo veshhestva v snezhnom pokrove vodosbornogo bassejna Belogo morja v konce zimnego perioda / Shevchenko V.P. i [dr.] // Nauchnyj almanah. 2015. no. 12–2 (14). pp. 507–513.

11. Starodymova D.P., Shevchenko V.P., Boev A.G. Veshhestvennyj i jelementnyj sostav nerastvorimyh chastic v snege severo-zapadnogo poberezhja Kandalakshskogo zaliva Belogo morja // Uspehi sovremennogo estestvoznanija. 2016. no. 12–2. pp. 449–453.

12. Rassejannoe osadochnoe veshhestvo v snezhnom pokrove vodosbora Dvinskogo zaliva Belogo morja / A.V. Bulohov [i dr.] // Kompleksnye issledovanija Mirovogo okeana. Materialy II Vserossijskoj nauchnoj konferencii molodyh uchenyh. 2017. pp. 451–454.

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

14. Arhiv pogody v Arhangelske [Jelektronnyj resurs]. Rezhim dostupa: https://rp5.ru/Arhiv_pogody_v_Arhangelske (data obrashhenija 03.12.2017).

15. Vinogradova A.A., Kotova E.I. Metally v atmosfernyh osadkah i v vodah ozer na severo-zapade Rossii // Jekologicheskaja himija. 2016. T. 25. no. 1. pp. 52–61.