

ОПТИКА КЛАСТЕРОВ, АЭРОЗОЛЕЙ И ГИДРОЗОЛЕЙ

УДК 551.513.2+550.42

**Результаты многолетних исследований химического
состава аэрозоля в атмосфере на стационаре
«Ледовая база „Мыс Баранова“»**

**Л.П. Голобокова^{✉1}, О.И. Бердашкинова¹, М.А. Лоскутова², Д.Д. Ризе²,
Н.А. Онищук¹, С.М. Сакерин³, Ю.С. Турчинович^{3*}**

¹Лимнологический институт СО РАН

664033, г. Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3

²Арктический и антарктический научно-исследовательский институт

199397, г. Санкт-Петербург, ул. Беринга, 38

³Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН

634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

Поступила в редакцию 21.07.2023 г.;

после доработки 26.09.2023 г.;

принята к печати 3.10.2023 г.

Для оценки состояния воздушной среды центральной части арктической зоны России изучен химический состав аэрозоля в атмосфере научно-исследовательского стационара «Ледовая база „Мыс Баранова“» (арх. Северная Земля), отобранного на фильтры в 2017–2022 гг. Проанализирована межгодовая и сезонная динамика ионов и микроэлементов в составе аэрозоля. Прослежено увеличение в 1,5 раза средней годовой суммы ионов, рост которой происходил в основном за счет ионов морского происхождения Na^+ и Cl^- с минимальным содержанием летом и высоким – зимой. Изменчивость концентрации ионов неморского происхождения NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , F^- , NO_2^- и NO_3^- отличалась от сезонного хода концентрации ионов Na^+ и Cl^- и заключалась в снижении при переходе от зимнего сезона к весеннему и росте летом с последующим снижением осенью на фоне увеличения суммы ионов за счет ионов морского происхождения. Формирование ионного состава аэрозоля зависело от переноса воздушных масс, влияния подстилающей поверхности и поступления дымов от лесных пожаров. Среди микроэлементов преобладали Fe, Al, Zn, Mn, Sn, Cr, Cu с высокими концентрациями осенью и зимой. На основе коэффициентов обогащения выделены элементы терригенного (Al, Ti, Mn, Fe, Th, U), смешанного терригенного и нетерригенного (Li, Be, V, Co, Sr, Ba) и нетерригенного происхождения (Ni, Cu, Zn, Cr, Mo, W, Ag, Tl, Pb, As, Se, Cd, Sn, Sb). В зимний и осенний периоды среди терригенных элементов наибольший вклад в загрязнение воздуха вносили Fe и Mn, весной и летом Fe и Be. Среди нетерригенных элементов во все сезоны повышенный вклад вносили Cu, Sn, Zn, Se и Ni. Согласно комплексному индексу загрязнения атмосферы, уровень загрязнения воздуха в районе стационара «Ледовая база „Мыс Баранова“» микроэлементами низкий.

Ключевые слова: Арктика, аэрозоль, ионы, микроэлементы; Arctic, aerosol, ions, trace elements.

Введение

Проблемам состояния атмосферы в Арктике и воздействия осаждающихся загрязняющих веществ на окружающую среду региона уделяется все больше внимания. Значительное влияние на природную среду Арктики оказывают перенос и осаждение аэрозоля, являющегося связующим звеном в системе

«суша – атмосфера – океан» [1, 2]. В арктической зоне РФ физико-химические характеристики аэрозоля изучаются как с исследовательских судов и с дрейфующих платформ, так и в стационарных условиях [3–6]. Результаты исследований, выполненных в морских экспедициях, позволяют оценить пространственное распределение аэрозольного вещества в арктической атмосфере, а изучение характеристик аэрозольного вещества в стационарных условиях – детально проследить их временную изменчивость.

Материал для настоящего исследования получен на научно-исследовательском стационаре (НИС) Арктического и антарктического научно-исследовательского института Росгидромета «Ледовая база „Мыс Баранова“» (79°16' с.ш.; 101°45' в.д.). Стационар расположен на о. Большевик арх. Северная

* Людмила Петровна Голобокова (lg@lin.irk.ru); Ольга Иннокентьевна Бердашкинова (khuriganowa@lin.irk.ru); Марина Александровна Лоскутова (loskutova@aari.ru); Денис Дмитриевич Ризе (rize-denis94@yandex.ru); Наталья Анатольевна Онищук (onischuk@lin.irk.ru); Сергей Михайлович Сакерин (sms@iao); Юрий Сергеевич Турчинович (tus@iao.ru).

Земля. Ландшафт стационара представлен полярной пустыней с многочисленными озерами. В теплый период грунт в районе станции большей частью каменистый, сланцевый, частично покрытый мхом и лишайниками. Для района станции характерны преимущественно южные ветры со средней скоростью 10–15 м/с [5]. Полярная ночь в этом районе длится с 22 октября по 22 февраля, полярный день – с 22 апреля по 22 августа.

В работе [5] представлены результаты комплексных исследований природной среды о. Большевик в 2014–2020 гг., включая анализ состава и микроструктуры арктического аэрозоля, собранного в апреле – июне 2015 г. [7]. Повышенная концентрация ионов в весенний период подтвердила выявленное ранее увеличение интегральной оптической толщины атмосферы, связанное с максимумом аэрозольного загрязнения воздушной среды Арктики [8, 9]. Была показана изменчивость состава главных ионов в аэрозоле при переходе от весны к лету: от преобладания ионов морского происхождения (Na^+ и Cl^-) к доминированию ионов солей карбоновых кислот (HCOO^- , CH_3COO^-). Детально проанализированы спектры частиц аэрозоля, указывающие на наличие в составе арктических аэрозолей солей, минеральных и пылевых компонентов [7].

С октября 2017 г. на стационаре «Ледовая база „Мыс Баранова“» совместными усилиями сотрудников Арктического и антарктического научно-исследовательского института (г. Санкт-Петербург) и Института оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН (г. Томск) в непрерывном режиме проводится отбор проб атмосферного аэрозоля, химический состав которого (ионы, микроэлементы) анализируется в Приборном центре коллективного пользования ультрамикрoанализа физико-химического Лимнологического института СО РАН (г. Иркутск).

Цель настоящей работы – на основе результатов анализа многолетних данных регулярных измерений на НИС «Ледовая база „Мыс Баранова“» проследить межгодовую и сезонную изменчивость химических характеристик аэрозоля, оценить состояние воздушной среды центральной части российского арктического региона.

1. Материалы и методы

Отбор проб аэрозоля осуществлялся с октября 2017 г. по декабрь 2022 г. и заключался в принудительном улавливании частиц аэрозольного вещества на фильтры Whatman-41. Всего было собрано и проанализировано 205 проб.

Для химического анализа 3/4 части фильтра экстрагировали деионизированной водой в ультразвуковой бане в течение 30 мин. Растворы фильтровали через ацетат-целлюлозные фильтры с порами диаметром 0,2 мкм. В фильтрате измерялись концентрации ионов Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , Br^- , SO_4^{2-} и микроэлементов Li, Be, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo,

Cd, Sn, Sb, Ba, W, Pb, Th, U, Ag, Tl. В оставшейся 1/4 части фильтра оценивали концентрацию микроэлементов в твердой фракции аэрозоля [6]. Ионы анализировали с помощью ионной системы ICS-3000 (Dionex Corporation, Калифорния, США). Уровень флуктуационных шумов, дрейф нулевого сигнала и отклонение выходного сигнала прибора определяли с помощью эталонных образцов IC-SCS1 и IC-FAS-1A (Inorganic Ventures, Christiansburg, Вирджиния, США). Содержание микроэлементов анализировали методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на масс-спектрометре Agilent 7500ce (Agilent Scientific Instruments, Santa Clara, Калифорния, США). Для определения элементного состава экспонированные фильтры помещали в полипропиленовые пробирки, добавляли очищенную на установке Savillex DST-1000 концентрированную азотную кислоту, выдерживали в сушильном шкафу (95 °С) в течение часа, добавляли перекись водорода, бидистиллированную воду и центрифугировали. Образцы в прибор вводились распылителем со скоростью потока 0,3 мл/мин. Прибор был откалиброван с применением стандартных растворов высокой чистоты ICP-MS-68A-A-100, ICP-MS-68A-B-100 и ICP-MS-68A-C-100 (High-Purity Standards, США).

Для интерпретации результатов измерений строили обратные трехсуточные траектории переноса воздушных масс. В качестве исходной информации использованы данные баз Национального управления океанических и атмосферных исследований США на основе модели HYSPLIT с сервера <https://www.ready.noaa.gov/index.php> [10].

Для изучения сезонной изменчивости химического состава аэрозоля по данным годового хода температуры воздуха и актинометрических наблюдений [5] были выделены следующие сезоны: период полярной ночи (зима: ноябрь – февраль), переход от полярной ночи к полярному дню (весна: март – май), полярный день (лето: июнь – август), переход от полярного дня к полярной ночи (осень: сентябрь–октябрь).

2. Результаты и обсуждение

2.1. Ионный состав атмосферного аэрозоля на НИС «Ледовая база „Мыс Баранова“»

На основе среднегодовых и среднемесячных значений концентрации проанализирована межгодовая и сезонная изменчивость ионного состава атмосферного аэрозоля (АА). Среднегодовые величины суммы ионов в составе АА изменялись в диапазоне 0,83–2,51 мкг/м³. Наиболее низкая сумма ионов измерена в 2019 г., наиболее высокая – в 2022 г. В целом, за исключением 2019 г., в составе АА прослеживается увеличение в 1,3 раза средней массовой концентрации ионов начиная с 2018 г. (1,87 мкг/м³) и заканчивая 2022 г. (2,51 мкг/м³). Суммарная концентрация ионов в 2019 г. была

в 2,2 раза ниже, чем в 2018 г., и в 2,3–3,0 раза ниже, чем в 2020–2022 гг. Возрастание суммы ионов год от года происходило в основном за счет роста, в среднем в 3,0 раза, концентрации ионов морского происхождения – Na^+ и Cl^- , которые на протяжении всего исследуемого периода преобладали в составе АА; их концентрации были максимальными зимой. Высокие концентрации ионов Na^+ и Cl^- в зимний период отмечались ранее на таких станциях, как Алерт (Канада) [11] и Норд (Гренландия) [12], и объяснялись поступлением этих ионов из морского льда и снежного покрова арктических регионов.

Аналогичный межгодовой ход отмечен для ионов NO_3^- , концентрация которых с 2018 г. ($0,027 \text{ мкг/м}^3$) по 2022 г. ($0,060 \text{ мкг/м}^3$) возросла в 2,2 раза с понижением в 2019 г. до $0,024 \text{ мкг/м}^3$. В 2020 г. в составе АА наблюдалась более высокая, чем в другие годы, среднегодовая концентрация ионов K^+ и Mg^{2+} на фоне повышенной концентрации ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} , имеющих преимущественно континентальное происхождение [13]. Для объяснения выявленного межгодового хода концентрации ионов K^+ и Mg^{2+} проведено детальное исследование их среднемесячных значений. Оно позволило обнаружить высокое содержание ионов K^+ ($0,21\text{--}0,39 \text{ мкг/м}^3$), и Mg^{2+} ($0,21\text{--}0,28 \text{ мкг/м}^3$) в январе – марте 2020 г. по сравнению с другими годами ($0,01\text{--}0,08$ и $0,01\text{--}0,20 \text{ мкг/м}^3$ соответственно). Исследование переноса воздушных масс в январе – марте 2018–2022 гг. показало, что в 2020 г. поступление воздушных масс происходило исключительно с территории Красноярского края, в то время как в 2018, 2019, 2021 гг. в 50–70% случаев – с акваторий Карского и Баренцева морей и Северного Ледовитого океана (СЛО). В январе – марте 2022 г.

воздушные массы поступали как из сибирских регионов, так и с окраинных северных континентальных территорий России. Существует высокая положительная корреляция между концентрациями ионов Na^+ , Mg^{2+} и иона Cl^- ($r = 0,80\text{--}0,99$), свидетельствующая об их морском происхождении, и ионов Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} и иона SO_4^{2-} ($r = 0,56\text{--}0,58$), указывающая на влияние континентального фактора. Следовательно, ионы Na^+ и Mg^{2+} имеют как морское, так и континентальное происхождение. Коэффициенты корреляции концентраций Na^+ , Mg^{2+} , K^+ и SO_4^{2-} в январе – марте 2020 г. были повышенными: 0,62; 0,77 и 0,86 соответственно. Это говорит об увеличении континентального вклада в формирование ионного состава АА в январе – марте 2020 г. и объясняет повышенное содержание ионов K^+ и Mg^{2+} . В межгодовом ходе других ионов (Ca^{2+} , NH_4^+ , NO_2^- , Br^- , SO_4^{2-}) таких закономерностей не наблюдалось.

Анализ внутригодовой изменчивости концентраций ионов выявил, что в целом для всех ионов типично устойчивое распределение, которое различается лишь абсолютными значениями (рис. 1). Наиболее высокие концентрации обычно наблюдались в ноябре – марте, в период полярной ночи, наиболее низкие – в мае – июле, в период полярного дня.

В работах [2, 3, 14] показано, что зимой частицы поступают в арктические районы в основном из антропогенных источников, летом – из естественных. Снижение концентраций примесей в аэрозоле от полярной ночи к полярному дню на НИС «Ледовая база „Мыс Баранова“» согласуется с исследованиями на ст. Алерт (Канада) [11], Норд (Гренландия) [12], Барроу (Аляска) [15], Баренцбург (Шпицберген) [16].

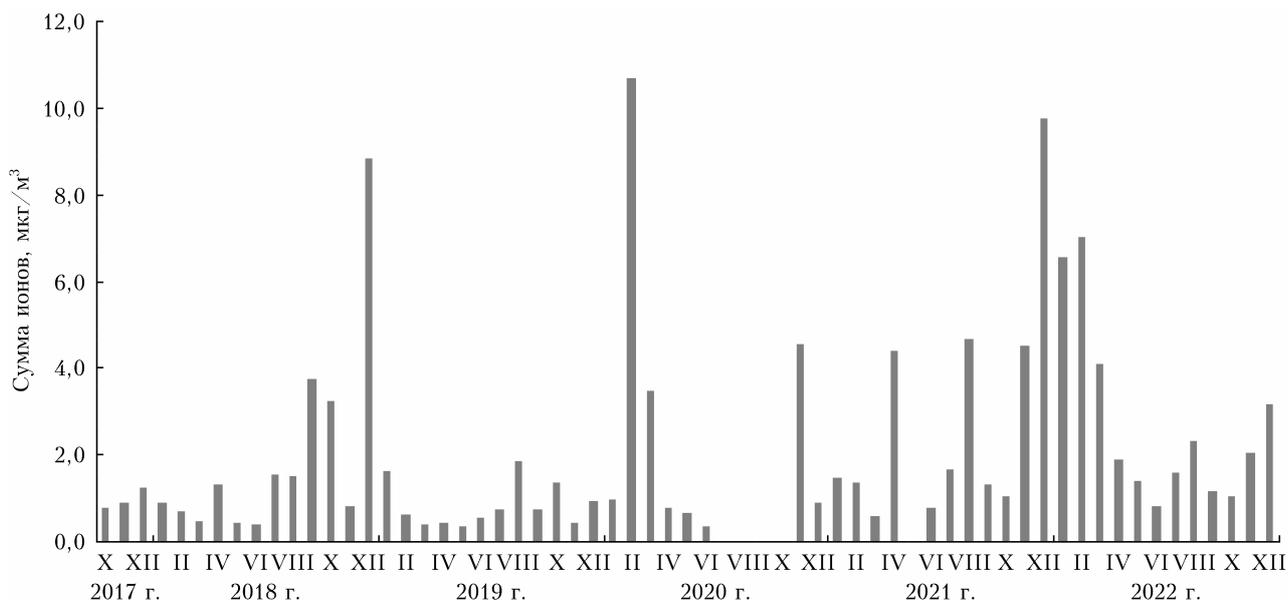


Рис. 1. Внутригодовая изменчивость среднемесячных значений концентрации ионов в составе атмосферного аэрозоля на НИС «Ледовая база „Мыс Баранова“»

Небольшое повышение суммы концентрации ионов наблюдалось в отдельные месяцы: апрель и август-сентябрь 2018 г., август и сентябрь 2019 г., август 2021 и 2022 гг. Весенне-осенний период является пожароопасным на территории России, в это время происходит поступление дымовых примесей от лесных пожаров в атмосферу, в том числе и в арктические районы [17]. По статистике Минприроды РФ с 2017 по 2022 г. общая площадь лесных возгораний составила 45,2 млн га, из них 18 млн га (40%) – в 2021 г. [18]. Масштабные лесные пожары 2017–2022 гг. в большей степени (70–90%) охватывали территорию Сибири и Дальнего Востока. Анализ космических снимков и обратных траекторий переноса воздушных масс показал, что в дни отбора проб АА с повышенной суммарной концентрацией ионов в весенне-осенний период дымовой аэрозоль от лесных пожаров достигал территории НИС и перемещался в атмосферу СЛО. В качестве примера на рис. 2 показаны трехсуточные траектории переноса воздушных масс и дымового шлейфа от лесных пожаров 2 августа 2021 г.

В табл. 1 представлена изменчивость среднесезонных концентраций ионов в составе АА по данным измерений 2017–2022 гг. Как уже упоминалось выше, в составе АА преобладали ионы Na^+ и Cl^- . Минимальные концентрации этих ионов наблюдались летом, осенью они возрастали и достигали максимальных значений зимой, весной наблюдалось почти трехкратное их снижение. В изменчивости концентрации других ионов, за исключением NH_4^+ и Br^- , отмечается аналогичная динамика при переходе от зимнего сезона к весеннему: значения снижаются в 1,4–2,7 раза. Наибольшее снижение концентрации зарегистрировано для ионов K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NO_2^- и NO_3^- . Летом в окрестностях пункта измерений и на материке возрастало влияние подстилающей поверхности в формировании хими-

ческого состава аэрозоля, концентрации ионов неморского происхождения NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , F^- , NO_2^- и NO_3^- возрастали в 1,3–3,0 раза, а осенью снижались в 1,5–4,0 раза по сравнению с летом. Рост суммы ионов осенью происходило преимущественно за счет ионов морского происхождения Na^+ , Mg^{2+} и Cl^- .

Сравнение сезонных концентраций ионов АА, полученных на НИС (2018–2022 гг.), с данными на российской ст. Баренцбург (Шпицберген) (2016–2017 гг.) свидетельствует о более высоких концентрациях ионов Na^+ и Cl^- (в 2,2–3,4 раза) в АА на ст. Мыс Баранова во все сезоны года [13, 16]. Сумма ионов (NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-}) без учета натрия и хлоридов в АА Баренцбурга была выше весной и зимой (~1,4 раза). На состояние окружающей среды архипелага сильно влияют процессы, связанные с добычей угля и жизнедеятельностью поселка. Летом и осенью сумма ионов была выше в составе АА на мысе Баранова (1,4 раза).

Были рассчитаны долевые факторы, характеризующие вклад массовой концентрации ионов континентального ($FM_{\text{конт}}$) и морского ($FM_{\text{океан}}$) происхождения:

$$FM_{\text{конт}} = \frac{\sum_{i=1}^n (M_i^a - k_i^w M_X^a)}{\sum_{i=1}^n (M_i^a)}, \quad (1)$$

$$FM_{\text{океан}} = 1 - FM_{\text{конт}}, \quad (2)$$

где i – число ионов, используемых для расчета; M_i^a – массовая концентрация i -го иона в аэрозоле; M_X^a – концентрация иона Na^+ или Cl^- в аэрозоле; $k_i^w = M_i^w / M_X^w$ – отношение концентрации i -го иона в морской воде к концентрации иона Na^+ или Cl^- в морской воде; $\sum_{i=1}^n (M_i^a)$ – суммарная массовая концентрация всех ионов в аэрозоле; $\sum_{i=1}^n (M_i^a - k_i^w M_X^a)$ – суммарная массовая концентрация всех ионов за вычетом массовой концентрации ионов морского происхождения [19]. Результаты приведены на рис. 3.

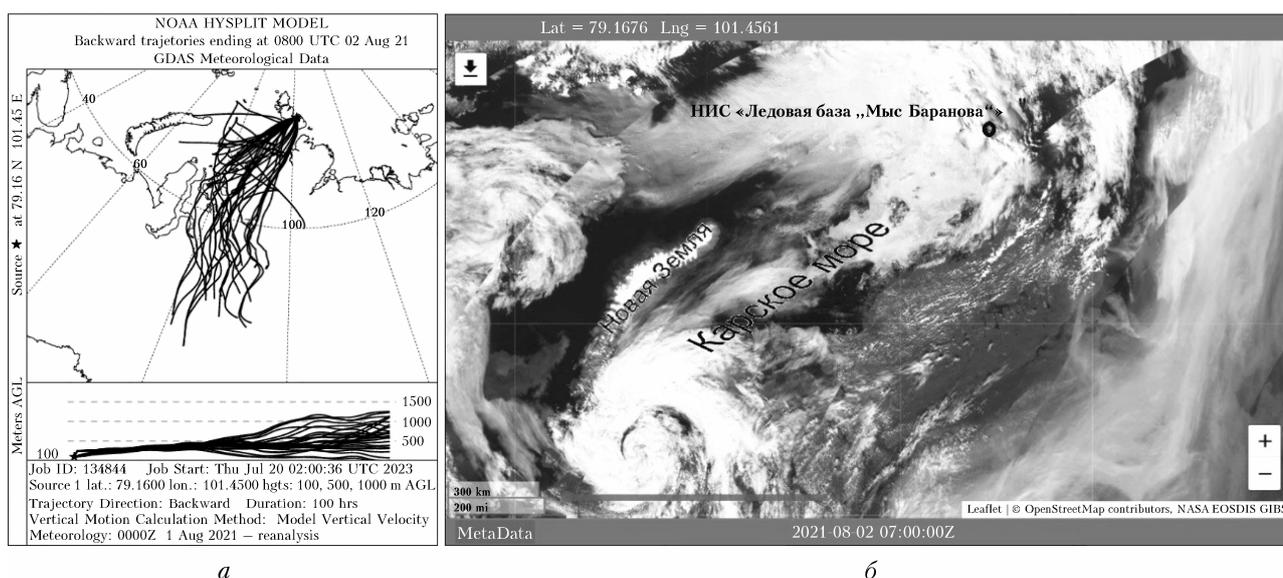


Рис. 2. Обратные траектории движения воздушных масс (100 ч) на высоте 100 м на территорию НИС (а) и космический снимок (б) 2 августа 2021 г. [10]

**Ионный состав аэрозоля в атмосфере НИС «Ледовая база „Мыс Баранова“»
в разные сезоны 2017–2022 гг., мкг/м³**

Компонент	Зима (ноябрь – февраль)	Весна (март – май)	Лето (июнь – август)	Осень (сентябрь-октябрь)
Na ⁺	$0,69 \pm 0,43$	$0,27 \pm 0,21$	$0,22 \pm 0,15$	$0,36 \pm 0,39$
	$0,23 \div 1,30$	$0,06 \div 0,60$	$0,11 \div 0,42$	$0,12 \div 1,05$
NH ₄ ⁺	$0,02 \pm 0,03$	$0,03 \pm 0,04$	$0,09 \pm 0,09$	$0,03 \pm 0,03$
	$0,00 \div 0,13$	$0,00 \div 0,09$	$0,00 \div 0,22$	$0,00 \div 0,08$
K ⁺	$0,08 \pm 0,04$	$0,03 \pm 0,03$	$0,06 \pm 0,04$	$0,06 \pm 0,03$
	$0,05 \div 0,14$	$0,02 \div 0,09$	$0,02 \div 0,11$	$0,02 \div 0,10$
Mg ²⁺	$0,07 \pm 0,05$	$0,03 \pm 0,03$	$0,02 \pm 0,02$	$0,03 \pm 0,04$
	$0,01 \div 0,12$	$0,00 \div 0,07$	$0,01 \div 0,05$	$0,01 \div 0,10$
Ca ²⁺	$0,07 \pm 0,05$	$0,04 \pm 0,02$	$0,05 \pm 0,07$	$0,05 \pm 0,04$
	$0,02 \div 0,13$	$0,01 \div 0,06$	$0,01 \div 0,18$	$0,01 \div 0,10$
F ⁻	$0,01 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,01$	$0,02 \pm 0,03$	$0,00 \pm 0,01$
	$0,00 \div 0,02$	$0,00 \div 0,03$	$0,00 \div 0,08$	$0,00 \div 0,01$
Cl ⁻	$1,32 \pm 0,76$	$0,62 \pm 0,49$	$0,51 \pm 0,30$	$0,79 \pm 0,66$
	$0,44 \div 2,33$	$0,09 \div 1,32$	$0,19 \div 0,96$	$0,31 \div 1,95$
NO ₂ ⁻	$0,002 \pm 0,001$	$0,001 \pm 0,001$	$0,003 \pm 0,003$	$0,002 \pm 0,002$
	$0,000 \div 0,003$	$0,000 \div 0,003$	$0,000 \div 0,007$	$0,000 \div 0,005$
Br ⁻	$0,006 \pm 0,005$	$0,014 \pm 0,015$	$0,002 \pm 0,002$	$0,001 \pm 0,001$
	$0,000 \div 0,012$	$0,001 \div 0,031$	$0,001 \div 0,004$	$0,001 \div 0,004$
NO ₃ ⁻	$0,05 \pm 0,04$	$0,03 \pm 0,03$	$0,04 \pm 0,02$	$0,01 \pm 0,01$
	$0,01 \div 0,12$	$0,00 \div 0,07$	$0,02 \div 0,07$	$0,01 \div 0,02$
SO ₄ ²⁻	$0,21 \pm 0,11$	$0,18 \pm 0,11$	$0,16 \pm 0,13$	$0,19 \pm 0,10$
	$0,11 \div 0,42$	$0,03 \div 0,30$	$0,02 \div 0,32$	$0,09 \div 0,33$
Сумма ионов	$2,54 \pm 1,47$	$1,25 \pm 0,81$	$1,17 \pm 0,76$	$1,52 \pm 1,14$
	$0,89 \div 4,64$	$0,37 \div 2,44$	$0,33 \div 2,25$	$0,78 \div 3,57$

Примечание. В числителе – средние концентрации ионов и их среднеквадратичные отклонения, в знаменателе – минимальные и максимальные концентрации.

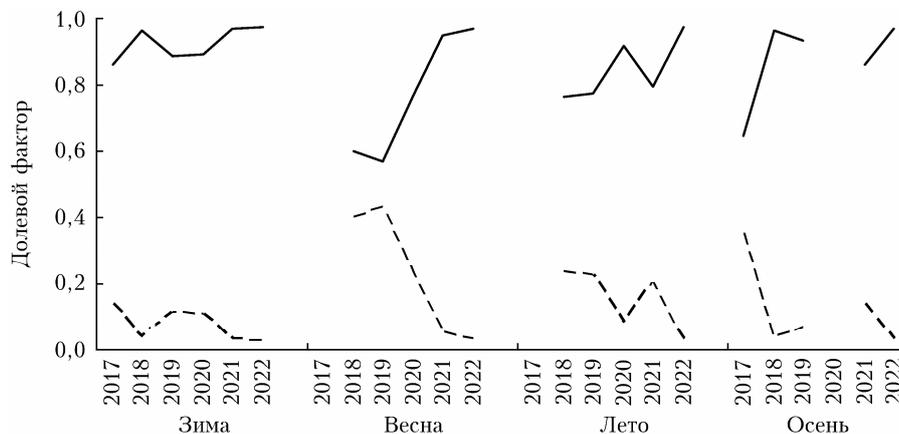


Рис. 3. Долевые факторы массовой концентрации ионов континентального (штриховая кривая) и морского (сплошная кривая) происхождения

Как следует из рис. 3, во все сезоны года наибольшее влияние на формирование ионного состава аэрозоля оказывал морской фактор. Незначительное повышение континентального фактора отмечалось зимой 2019–2020 гг., весной 2018–2020 гг., летом 2018–2019, 2021 гг. и осенью 2017 г. Рост $FM_{\text{конт}}$ зимой и весной связан с движением воздушных масс с континентальной части России. Летом и в сентябре возрастало влияние подстилающей поверхности и дымового аэрозоля от лесных пожаров.

2.2. Элементный состав атмосферного аэрозоля на НИС «Ледовая база „Мыс Баранова“»

Суммарная концентрация микроэлементов изменялась от 19 (2021 г.) до 65 нг/м³ (2018 г.). Межгодовой ход массовой концентрации микроэлементов, аналогичный межгодовому распределению суммы ионов, в составе АА не выявлен. На рис. 4 представлена изменчивость среднемесячных значений

Таблица 2

Средние концентрации микроэлементов в атмосферном аэрозоле на НИС в разные сезоны в 2017–2022 гг., нг/м³

Элемент	Зима (ноябрь – февраль)	Весна (март – май)	Лето (июнь – август)	Осень (сентябрь – октябрь)
Fe	22,9 ± 10,8	18,97 ± 18,23	19,0 ± 17,4	36,0 ± 22,6
Al	10,20 ± 4,10	9,98 ± 3,44	12,0 ± 6,09	16,1 ± 8,30
Zn	5,10 ± 2,18	3,77 ± 1,92	3,80 ± 1,02	5,26 ± 1,86
Mn	2,98 ± 5,01	0,58 ± 0,21	0,77 ± 0,52	2,96 ± 3,88
Cr	2,64 ± 3,17	1,97 ± 2,91	1,83 ± 2,22	3,46 ± 5,04
Sn	2,19 ± 3,06	1,81 ± 3,07	0,63 ± 0,82	0,21 ± 0,16
Cu	1,53 ± 1,05	1,96 ± 2,46	1,91 ± 1,91	1,44 ± 1,30
Sr	0,57 ± 0,36	0,37 ± 0,28	0,37 ± 0,29	0,74 ± 0,64
Ti	0,56 ± 0,41	0,75 ± 1,07	0,99 ± 1,39	1,57 ± 1,60
Ba	0,49 ± 0,34	0,44 ± 0,37	0,47 ± 0,33	1,00 ± 1,11
Ni	0,46 ± 0,07	0,45 ± 0,32	0,40 ± 0,26	0,64 ± 0,47
Pb	0,46 ± 0,27	0,48 ± 0,43	0,43 ± 0,31	0,22 ± 0,19
Se	0,15 ± 0,07	0,16 ± 0,19	0,17 ± 0,16	0,13 ± 0,09
W	0,15 ± 0,21	0,18 ± 0,37	0,46 ± 0,94	0,04 ± 0,06
V	0,11 ± 0,12	0,17 ± 0,30	0,15 ± 0,22	0,06 ± 0,05
Mo	0,10 ± 0,07	0,10 ± 0,08	0,09 ± 0,11	0,15 ± 0,16
Co	0,08 ± 0,07	0,14 ± 0,24	0,15 ± 0,23	0,07 ± 0,08
As	0,07 ± 0,08	0,12 ± 0,23	0,12 ± 0,19	0,05 ± 0,07
Cd	0,05 ± 0,07	0,17 ± 0,28	0,13 ± 0,13	0,03 ± 0,02
Sb	0,04 ± 0,03	0,06 ± 0,04	0,06 ± 0,04	0,05 ± 0,06
Tl	0,03 ± 0,07	0,11 ± 0,24	0,09 ± 0,21	0,001 ± 0,002
Ag	0,03 ± 0,03	0,03 ± 0,04	0,03 ± 0,05	0,01 ± 0,02
Li	0,02 ± 0,03	0,03 ± 0,02	0,03 ± 0,02	0,05 ± 0,04
Be	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,02	0,03 ± 0,04	0,002 ± 0,001
Th	0,002 ± 0,002	0,002 ± 0,003	0,002 ± 0,002	0,006 ± 0,007
U	0,002 ± 0,001	0,002 ± 0,002	0,002 ± 0,001	0,006 ± 0,009

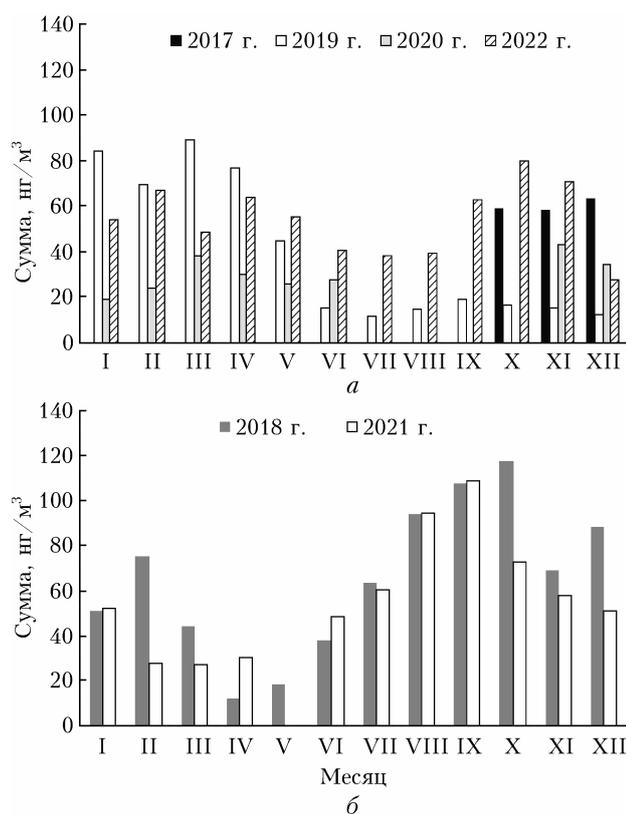


Рис. 4. Изменчивость среднемесячной суммарной концентрации микроэлементов в составе аэрозоля в атмосфере НИС

суммы микроэлементов в разные годы. На сезонную динамику концентрации микроэлементов в АА значительно влияют лесные пожары. Так, в 2019, 2020 и 2022 гг. при низкой интенсивности лесных пожаров распределение микроэлементов в составе АА имело типичный ход с повышением концентрации зимой и снижением летом (рис. 4, а). В периоды, когда лесные пожары были более масштабные (2018 и 2021 гг.), отмечалось увеличение массы микроэлементов летом и осенью (рис. 4, б).

В табл. 2 приведены средние концентрации микроэлементов в АА в разные сезоны 2017–2022 гг. Высокие среднеквадратичные отклонения средних концентраций элементов свидетельствуют о неоднородности их распределения как внутри сезона, так и в разные сезоны года. Преобладающими элементами в составе аэрозоля были Fe, Al и Zn. Ранее (1991–2006 гг.) при оценке роли аэрозольного материала в формировании природной среды Арктики было показано, что алюмосиликаты, кварц и обогащенные железом и кремнием частицы преобладают в нерастворимых частицах [1]. Наибольшую долю, 91–94% от общей суммы элементов в АА, составляли Fe, Al, Zn, Mn, Sn, Cr, Cu, на долю других элементов пришлось 6–9%. Отмечено, что концентрации преобладающих микроэлементов, за исключением Cu, были наиболее высокими осенью и зимой.

Измерения состава элементов проведены как в твердой, так и в водорастворимой фракциях аэрозоля. Как видно из рис. 5, среди растворимых преобладали соли элементов V, As, Cd, Sb, Ba, среди водостойких – соединения элементов Be, Al, Ti, Mn, Fe, Co, Sn, Ag, Pb.

Для выявления терригенных и нетерригенных источников поступления веществ в атмосферу сравнивали соотношения концентрации элементов в атмосферных примесях и земной коре по формуле [20]:

$$KO = \frac{(X_i/Al)_{\text{аэр}}}{(X_i/Al)_{\text{зк}}},$$

где KO – коэффициент обогащения; X_i/Al – концентрация i -го элемента относительно Al в аэрозоле (аэр) и земной коре (зк).

На основании расчета коэффициентов обогащения по средним многолетним концентрациям Al, Ti, Mn, Fe, Th, U с $KO < 10$ выделены в отдельную группу элементов терригенного происхождения [21]. Для элементов Li, Be, V, Co, Sr, Ba была создана группа элементов смешанного терригенного и нетерригенного происхождения. В отдельные годы KO этих элементов был выше 10. У большинства микроэлементов (58%) в твердой фракции аэрозолей KO намного выше, чем в верхней части континентальной земной коры, что свидетельствует

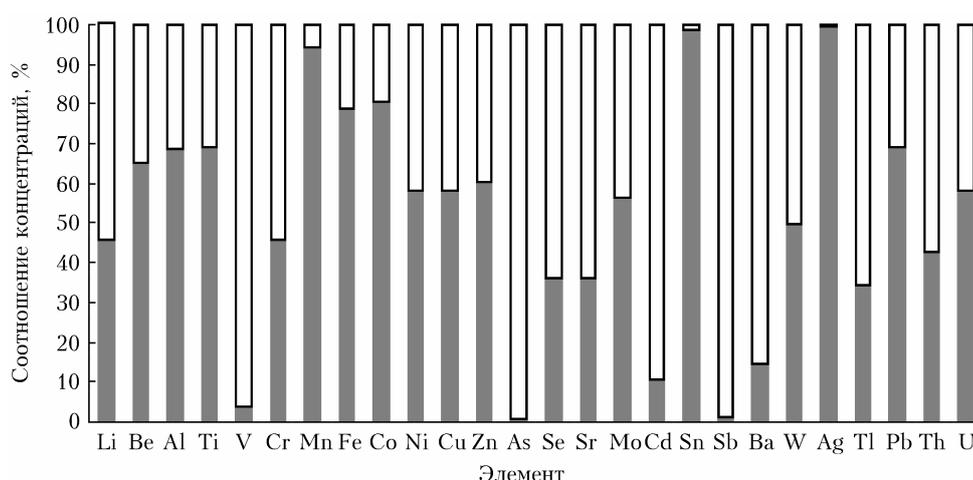


Рис. 5. Соотношение концентраций элементов в нерастворимой (серый) и водорастворимой (белый) фракциях атмосферного аэрозоля на НИС в 2017–2018, 2020–2021 гг.

о нетерригенном происхождении следующих элементов: Ni, Cu, Zn, Cr, Mo, W, Ag, Tl, Pb, As, Se, Cd, Sn, Sb. Так как НИС располагается на арх. Северная Земля, вполне естественно, что высокие КО были у тех же элементов, что и в аэрозоле Карского моря и моря Лаптевых [6, 22]. Наиболее существенный источник загрязнения аэрозолей Российской Арктики в зимний период – дальний перенос из континентальных регионов [2, 23], летом появляется дополнительный источник – лесные пожары [17, 24].

Для каждого из сезонов был определен вклад микроэлементов в общий уровень загрязнения воздуха. Для этого использовали количественную характеристику – индекс загрязнения атмосферы (ИЗА) отдельной примесью [25]:

$$\text{ИЗА}(I_i) = \left(\frac{C_i}{\text{ПДК}_{\text{cc}}} \right)^{\beta_i},$$

где β_i – константа для различных классов опасности; C_i – концентрация микроэлемента в составе аэрозоля; ПДК_{cc} – предельно допустимая среднесуточная концентрация микроэлемента в воздухе населенных территорий.

На основе $\text{ИЗА}(I_i)$ микроэлементы ранжированы по вкладу в общий уровень загрязнения атмосферного воздуха, рассчитываемый по формуле

$$\text{Вклад} = \left[\frac{\text{ИЗА}(I_i)}{\sum \text{ИЗА}(I_i)} \right] \cdot 100\%.$$

Сумма $\text{ИЗА}(I_i)$ отдельными примесями характеризует комплексный индекс загрязнения атмосферы микроэлементами (КИЗА). Выполненные исследования позволили оценить уровень загрязнения атмосферного воздуха над стационаром как низкий ($\text{КИЗА} < 5$) [26]. Данные расчетов приведены в табл. 3. Среди преобладающих терригенных микроэлементов в зимний и осенний периоды наибольший вклад дают Fe и Mn, весной и летом – Fe и Be.

Таблица 3

Вклад микроэлементов в общий уровень загрязнения воздуха на НИС в 2017–2022 гг., %

Элемент	Зима (ноябрь – февраль)	Весна (март – май)	Лето (июнь – август)	Осень (сентябрь – октябрь)
Fe	72,82	72,29	71,79	83,74
Mn	11,49	1,57	2,23	7,48
Cu	5,18	7,61	7,31	4,03
Sn	3,05	2,41	0,83	0,15
Zn	1,58	1,20	1,20	1,23
Be	1,47	9,63	11,19	0,01
Se	1,17	1,32	1,49	0,56
Ni	1,01	1,20	0,95	0,92
Al	0,69	0,76	0,96	0,89
Cr	0,44	0,30	0,26	0,45
Pb	0,44	0,41	0,34	0,07
Co	0,27	0,79	0,86	0,08
Ba	0,18	0,18	0,20	0,21
Mo	0,11	0,11	0,12	0,13
Sb	0,05	0,07	0,08	0,03
As	0,02	0,04	0,04	0,00
Cd	0,01	0,07	0,04	0,00
W	0,01	0,03	0,08	0,00
Tl	0,00	0,02	0,02	0,00
V	0,00	0,00	0,00	0,00
КИЗА	0,005	0,003	0,003	0,004

Примечание. Полу жирным выделены микроэлементы с повышенным вкладом в общий уровень загрязнения воздуха.

Среди нетерригенных элементов – Cu, Sn, Zn, Se и Ni. Известно, что основными «поставщиками» этих элементов в атмосферу Арктики являются предприятия Норильска и Кольского полуострова [23, 26].

Заключение

Рассмотрен химический состав проб атмосферного аэрозоля, отобранных на НИС «Ледовая база „Мыс Баранова“» в 2017–2022 гг. Последовательно проанализирована межгодовая и сезонная динамика

ионного и элементного состава аэрозоля. В межгодовой изменчивости прослеживается увеличение в 1,3 раза средней суммарной концентрации ионов с 2018 г. (1,87 мкг/м³) по 2022 г. (2,51 мкг/м³). Отмечено, что в 2019 г. сумма ионов в составе атмосферного аэрозоля была в 2,2 раза ниже, чем в 2018 г., и в 2,3–3,0 раза ниже, чем в 2020–2022 гг. Рост суммарной концентрации ионов происходил в основном за счет роста содержания ионов морского происхождения — Na⁺ и Cl⁻ ($r = 0,80–0,99$), преобладающих в составе аэрозоля.

Концентрация ионов морского происхождения Na⁺ и Cl⁻ наиболее низкая летом, наиболее высокая — зимой. В изменчивости концентраций ионов неморского происхождения NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, F⁻, NO₂⁻ и NO₃⁻ отмечено снижение в 1,4–2,7 раза при переходе от зимы к весне и рост в 1,3–3,0 раза летом с последующим снижением осенью в 1,5–4,0 раза на фоне увеличения суммы ионов за счет ионов морского происхождения. На формирование ионного состава аэрозоля зимой основное влияние оказывал перенос воздушных масс со стороны континента, летом и осенью — подстилающая поверхность и перенос дымов от лесных пожаров.

Среднегодовая сумма концентрации микроэлементов изменялась в пределах 19–65 нг/м³. Доля преобладающих элементов Fe, Al, Zn, Mn, Sn, Cr, Cu с наиболее высоким содержанием в осенний и зимний периоды составляла 91–94% от общей суммы элементов. На основании расчетов коэффициентов обогащения выделены три группы микроэлементов: терригенного происхождения — Al, Ti, Mn, Fe, Th, U (КО < 10); смешанного терригенного и нетерригенного происхождения — Li, Be, V, Co, Sr, Ba (КО < 10; КО > 10); нетерригенного происхождения — Ni, Cu, Zn, Cr, Mo, W, Ag, Tl, Pb, As, Se, Cd, Sn, Sb (КО ≫ 10).

Из микроэлементов терригенного происхождения в зимний и осенний периоды наибольший вклад вносили Fe и Mn, весной и летом — Fe и Be; из нетерригенных элементов — Cu, Sn, Zn, Se и Ni. Согласно существующим методам оценки уровень загрязнения атмосферы в районе НИС «Ледовая база „Мыс Баранова“» микроэлементами оценен как низкий.

Результаты исследований могут быть полезны для специалистов, изучающих экологию Арктики.

Финансирование. Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФ (проект № 21–77–20025 «Атмосферный аэрозоль в высокоширотных районах Мирового океана: физико-химический состав, географическое распределение, основные источники и факторы изменчивости») и темы НИТР Росгидромета 5.1.4. «Мониторинг состояния и загрязнения природной среды, включая криосферу, в Арктическом бассейне и районах научно-исследовательского стационара «Ледовая база „Мыс Баранова“», Гидрометеорологической обсерватории Тикси и Российского научного центра на архипелаге Шпицберген».

Список литературы

1. Шевченко В.П. Влияние аэрозолей на среду и морское осадконакопление в Арктике. М.: Наука, 2006. 226 с.
2. Виноградова А.А. Сезонные и долговременные вариации индексов атмосферной циркуляции и перенос воздуха в Российскую Арктику // Оптика атмосф. и океана. 2014. Т. 27, № 6. С. 463–472.
3. Радионов В.Ф., Кабанов Д.М., Полюкин В.В., Сакерин С.М., Изосимова О.Н. Характеристики аэрозоля над арктическими морями Евразии: результаты измерений 2018 года и среднее пространственное распределение в летне-осенние периоды 2007–2018 гг. // Проблемы Арктики и Антарктики. 2019. № 4. С. 405–421. DOI: 10.30758/0555-2648-2019-65-4-405-421.
4. Popovicheva O. New research aerosol stations in the Russian Arctic // PEEEX Arctic-Boreal Hub Newsletter, 2019. URL: <https://www.uarctic.org/news/2019/12/peex-arctic-boreal-hub-december-newsletter-now-available> (last access: 3.07.2023).
5. Исследование природной среды высокоширотной Арктики на НИС «Ледовая база „Мыс Баранова“» / под общ. ред. д-ра физ.-мат. наук А.П. Макштаса и В.Т. Соколова. СПб.: ААНИИ, 2021. 260 с.
6. Голобокова Л.П., Круглинский И.А., Почуфаров А.О., Мариняйтэ И.И., Онищук Н.А., Кравчишина М.Д., Флинт М.В., Шиховцев М.Ю., Хуриганова О.И. Химический состав атмосферного аэрозоля арктических районов в летний период 2021 года // Лед и снег. 2022. Т. 62, № 4. С. 607–620. DOI: 10.31857/S2076673422040155.
7. Поповичева О.Б., Персианцева Н.М., Ситников Н.М., Киреева Е.Д., Тимофеев М.А., Шония Н.К., Мовчан В.В. Арктический аэрозоль на архипелаге Северная Земля: наблюдения и анализ состава и микроструктуры // Исследование природной среды высокоширотной Арктики на НИС «Ледовая база „Мыс Баранова“». СПб.: ААНИИ, 2021. С. 48–59.
8. Barrie L.A., Fisher D., Koerner R.M. Twentieth century trends in Arctic air pollution revealed by conductivity and acidity observations in snow and ice in the Canadian high Arctic // Atmos. Environ. 1985. V. 19. P. 2055–2063.
9. Русина Е.Н., Радионов В.Ф. Оценка «доиндустриальной» оптической толщины атмосферы при полярной дымке в Арктике и современного вклада антропогенных выбросов // Метеорол. и гидрол. 2002. № 5. С. 35–39.
10. Atmospheric Resource Laboratory NOAA. URL: <http://www.arl.noaa.gov> (last access: 7.07.2023).
11. Sirois A., Barrie L.A. Arctic lower tropospheric aerosol trends and composition at Alert, Canada: 1980–1995 // J. Geophys. Res. 1999. V. 104, N D9. P. 11599–11618.
12. Fenger M., Sørensen L.L., Kristensen K., Jensen B., Nguyen Q.T., Nøjgaard J.K., Massling A., Skov H., Becker T., Glasius M. Sources of anions in aerosols in northeast Greenland during late winter // Atmos. Chem. Phys. 2013. V. 13. P. 1569–1578.
13. Сакерин С.М., Голобокова Л.П., Кабанов Д.М., Калашникова Д.А., Козлов В.С., Круглинский И.А., Макаров В.И., Макштас А.П., Попова С.А., Радионов В.Ф., Симонова Г.В., Турчинович Ю.С., Ходжер Т.В., Хуриганова О.И., Чанкина О.В., Чернов Д.Г. Результаты измерений физико-химических характеристик атмосферного аэрозоля на научно-исследовательском стационаре «Ледовая база „Мыс Баранова“» в 2018 г. // Оптика атмосф. и океана. 2019. Т. 32, № 6. С. 421–429; Sakerin S.M., Golobokova L.P., Kabanov D.M., Kalashnikova D.A., Kozlov V.S.,

- Kruglinsky I.A., Makarov V.I., Makshtas A.P., Popova S.A., Radionov V.F., Simonova G.V., Turchinovich Yu.S., Khodzher T.V., Khuriganova O.I., Chankina O.V., Chernov D.G.* Measurements of physico-chemical characteristics of atmospheric aerosol at research Station Ice Base Cape Baranov in 2018 // *Atmos. Ocean. Opt.* 2019. V. 32, N 5. P. 511–520.
14. *Chang R.Y.-W., Leck C., Graus M., Muller M., Paatero J., Burkhardt J.F., Stohl A., Orr L.H., Hayden K., Li S.-M., Hansel A., Tjernstrom M., Leaitch W.R., Abbatt J.P.* Aerosol composition and sources in the central Arctic Ocean during ASCOS // *Atmos. Chem. Phys.* 2011. V. 11. P. 10619–10636. DOI: 10.5194/acp-11-10619-2011.
 15. *Quinn P.K., Bates T.S., Schulz K., Shaw G.E.* Decadal trends in aerosol chemical composition at Barrow, Alaska: 1976–2008 // *Atmos. Chem. Phys.* 2009. V. 9. P. 8883–8888.
 16. *Голобокова Л.П., Ходжер Т.В., Чернов Д.Г., Сидорова О.Р., Хуриганова О.И., Онищук Н.А., Жученко Н.А., Маринайте И.И.* Химический состав приземного атмосферного аэрозоля в Баренцбурге архипелага Шпицберген) по результатам многолетних исследований // *Лед и Снег.* 2020. Т. 60, № 1. С. 85–97. DOI: 10.31857/S2076673420010025.
 17. *Виноградова А.А., Смирнов Н.С., Коротков В.Н., Романовская А.А.* Лесные пожары в Сибири и на Дальнем Востоке: эмиссии и атмосферный перенос черного углерода в Арктику // *Оптика атмосф. и океана.* 2015. Т. 28, № 6. С. 512–520; *Vinogradova A.A., Smirnov N.S., Korotkov V.N., Romanovskaya A.A.* Forest fires in Siberia and the Far East: Emissions and atmospheric transport of black carbon to the Arctic // *Atmos. Ocean. Opt.* 2015. V. 28, N 6. P. 566–574.
 18. *РИА Новости* «Крупные лесные пожары в России в 2017–2022 годах». URL: <https://ria.ru/20220823/rozharu-1811555622.html> (дата обращения: 9.06.23).
 19. *Полькин В.В., Щелканов Н.Н., Голобокова Л.П., Панченко М.В.* Сравнение методик оценки вклада континентальных и морских источников в ионный состав приводного аэрозоля Белого моря // *Оптика атмосф. и океана.* 2008. Т. 21, № 1. С. 23–26.
 20. *Rudnick R.L., Gao S.* Composition of the continental crust // *Treatise on Geochemistry.* 2003. V. 3. P. 1–64.
 21. *Xu G., Gao Y.* Atmospheric trace elements in aerosols observed over the Southern Ocean and coastal East Antarctica // *Polar Res.* 2014. V. 33. P. 23973. DOI: org/10.3402/polarv.33.23973.
 22. *Sakerin S.M., Bobrikov A.A., Bukin O.A., Golobokova L.P., Pol'kin Vas.V., Pol'kin Vik.V., Shmirko K.A., Kabanov D.M., Khodzher T.V., Onischuk N.A., Pavlov A.N., Potemkin V.L., Radionov V.F.* On measurements of aerosol-gas composition of the atmosphere during two expeditions in 2013 along the Northern Sea Route // *Atmos. Chem. Phys.* 2015. V. 5. P. 12413–12443. DOI: 10.5194/acp-15-12413-2015.
 23. *Виноградова А.А., Котова Е.И., Иванова Ю.А.* Тяжелые металлы и черный углерод в атмосфере над акваторией Баренцева моря: концентрации и потоки на поверхность // *Система Баренцева моря / под ред. акад. А.П. Лисицына.* М.: ГЕОС, 2021. С. 142–152. DOI: 10.29006/978-5-6045110-0-8.
 24. *Zielinski T., Bolzacchini E., Cataldi M., Ferrero L., Grassl S., Hansen G., Mateos D., Mazzola M., Neuber R., Pakszys P., Posyniak M., Ritter C., Severi M., Sobolewski P., Traversi R., Velasco-Merino C.* Study of chemical and optical properties of biomass burning aerosols during long-range transport events toward the Arctic in summer 2017 // *Atmosphere.* 2020. V. 11, N 1. P. 84. DOI: 10.3390/atmos11010084.
 25. *Экологический мониторинг: Методические указания к самостоятельной работе студентов по направлению «Техносферная безопасность» (20.03.01) / Г.В. Маврин, Р.М. Падемирова, Д.А. Харлямов (сост.).* Набережные Челны: ИНЭКА, 2015. 61 с.
 26. *Горюнова Н.В., Шевченко В.П.* Исследование аэрозолей и нерастворимых частиц в снежном покрове на дрейфующих льдах западной части российской Арктики в августе-сентябре 2006 г. // *Проблемы Арктики и Антарктики.* 2008. Т. 78, № 1. С. 112–117.

L.P. Golobokova, O.I. Berdashkinova, M.A. Loskutova, D.D. Rize, N.A. Onischuk, S.M. Sakerin, Yu.S. Turchinovich. Long-term studies of aerosol chemical composition of the atmosphere at „Cape Baranov Ice Base“ station.

The chemical composition of aerosol in the atmosphere of the research station „Cape Baranov Ice Base“ (Severnaya Zemlya archipelago) collected in 2017–2022 is studied. The interannual and seasonal dynamics of ions and trace elements in the aerosol composition is analyzed in detail. A 1.5-fold increase in the annual mean concentrations of the sum of ions is traced. The growth of the sum of ions was mainly due to the concentrations of ions of marine origin Na^+ and Cl^- , the content of which is minimal in summer and maximal in winter. The variability of concentrations of non-marine ions NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , F^- , NO_2^- , and NO_3^- differed from the seasonal course of concentrations of Na^+ and Cl^- and consisted in a decrease during the transition from winter to spring season and an increase in the summer period with a subsequent decrease in autumn against the background of an increase in the sum of ions at the expense of ions of marine origin. Formation of aerosol ion composition is affected by the marine factor, air mass transport, underlying surface, and wildfires. Among trace elements, Fe, Al, Zn, Mn, Sn, Cr, and Cu dominated with high concentrations in the fall and winter periods. Based on enrichment factors, elements of terrigenous (Al, Ti, Mn, Fe, Th, U), mixed terrigenous and non-terrigenous (Li, Be, V, Co, Sr, Ba), and non-terrigenous origin (Ni, Cu, Zn, Cr, Mo, W, Ag, Tl, Pb, As, Se, Cd, Sn, Sb) are identified. In winter and autumn periods, Fe and Mn have the highest contribution to the total level of air pollution, while in spring and summer, Fe and Be. Among non-terrigenous elements, Cu, Sn, Zn, Se and Ni had increased contribution in all seasons. The level of atmospheric pollution by trace elements at the station „Cape Baranov Ice Base“ is assessed as low.