— ХИМИЯ МОРЯ —

УДК 551.513.2+550.42

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОБОБЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА АТМОСФЕРНОГО АЭРОЗОЛЯ НАД МОРЯМИ ЕВРАЗИЙСКОГО СЕКТОРА СЕВЕРНОГО ЛЕДОВИТОГО ОКЕАНА

© 2024 г. С. М. Сакерин¹, В. В. Полькин¹, Л. П. Голобокова², Д. А. Калашникова^{1, 3}, М. Д. Кравчишина⁴, И. А. Круглинский¹, Н. А. Онищук², С. А. Попова^{1, 5}, А. О. Почуфаров¹, Г. В. Симонова³, В. П. Шевченко⁴, М. Ю. Шиховцев^{1, 2}

¹ Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, Томск, Россия ² Лимнологический институт СО РАН, Иркутск, Россия

³ Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, Томск, Россия

⁴Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, Россия

⁵ Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, Россия

* *e-mail: sms@iao.ru* Поступила в редакцию 13.05.2024 г. После доработки 26.06.2024 г. Принята к публикации 08.08.2024 г.

На основе результатов многолетних исследований в Евразийском секторе Северного Ледовитого океана, представлено статистическое обобщение химического состава атмосферного аэрозоля: концентраций 8 ионов, 22 микроэлементов, органического и элементного углерода (OC, EC), а также изотопного состава общего углерода δ^{13} С. Средние значения характеристик аэрозоля составили: суммарная концентрация ионов – 5,14 мкг/м³ при преобладающем вкладе (72%) ионов Na⁺ и Cl⁻; суммарная концентрация микроэлементов – 175 нг/м³, при основном вкладе (70%) терригенных элементов Fe и Al; концентрации OC – 700 нг/м³; концентрации EC – 32 нг/м³; δ^{13} C = –27.9‰ VPDB. Выявлены высокие коэффициенты обогащения элементов Cr, Ni, Se, Mo, Sn, Pb, Cu, Zn, As, Ag и Sb (относительно состава земной коры), что свидетельствует об их техногенном происхождении. Пространственное распределение концентраций всех ионов характеризуется спадом (в среднем, в 3,5 раза) от Норвежского моря до Чукотского моря. Пространственное распределение концентраций микроэлементов на 3 группы с максимумами над Норвежским или Баренцевым или Карским морями и минимумом над Чукотским морем. В характеристиках углеродсодержащего аэрозоля тоже прослеживается тенденция изменения в восточном направлении: уменьшение концентраций OC, EC и утяжеление изотопного состава углерода.

Ключевые слова: Северный Ледовитый океан, атмосферный аэрозоль, ионы, микроэлементы, органический и элементный углерод, изотопный состав углерода

DOI: 10.31857/S0030157424060049, EDN: FIQOEA

введение

Аэрозоль является изменчивой и сложной по химическому составу компонентой атмосферы [18]. Разнообразие состава аэрозоля определяется действием местных источников аэрозольных эмиссий и переносами воздушных масс из соседних регионов. В последние годы, все большее внимание уделяется исследованиям аэрозоля в высокоширотных районах, наиболее чувствительных к изменениям климата и антропогенным воздействиям. Основную часть Арктики занимает Северный Ледовитый океан (СЛО), на территории которого практически отсутствуют источники почвенного и антропогенного аэрозоля. Поэтому, существенное влияние на состав арктической атмосферы оказывают дальние переносы субмикронного аэрозоля различного типа из континентальных районов: выбросы предприятий добычи и переработки минеральных ресурсов, сжигание различных видов топлива, лесные пожары и др. Активно развиваемые модельные расчеты переносов аэрозольных загрязнений позволяют оценить вклад различных источников на арктическую атмосферу [1, 2, 13, 17].

Актуальность исследований аэрозоля имеет три основных аспекта. Аэрозольное рассеяние и поглощение являются важными составляющими радиационных взаимодействий в атмосфере. В зависимости от химического состава и размеров частиц, действие аэрозоля проявляется либо в выхолаживающем эффекте, либо в разогреве атмосферы дополнительно к парниковым газам [12, 16, 18]. Не менее важна роль атмосферного аэрозоля в процессах массообмена различных веществ (в т. ч. загрязняющих) между континентом и океаном [6, 28]. Дальние переносы антропогенных загрязнений в составе аэрозоля на сотни и тысячи километров, могут оказывать негативное влияние на экологическое состояние природной среды и здоровье человека [25, 29]. В конечном счете, аэрозоль осаждается на поверхность, определяя состав морской воды и осажденного вещества на дне океана.

Регулярные наблюдения на полярных станциях позволили определить особенности сезонной и межгодовой изменчивости содержания аэрозоля и его химического состава в отдельных районах Арктики (см. например, [5, 21, 22, 26]). Однако для определения закономерностей пространственного распределения аэрозоля на большой территории СЛО количества станций недостаточно. Прежде всего, это касается российского сектора Арктики, где регулярные многолетние измерения физико-химических характеристик аэрозоля ведутся только в Тикси и на "Мысе Баранова" (архипелаг Северная Земля).

Из-за малочисленности полярных станций возросла актуальность исследований аэрозоля в морских экспедициях в СЛО. Особенности изменчивости химического состава аэрозоля в отдельных экспедициях рассматривались в предшествующих публикациях (см. например, [3, 4, 24]), а в настоящей работе представлено статистическое обобшение полученных данных с анализом средних характеристик над отдельными арктическими морями. Важно отметить, что главную роль в общей изменчивости атмосферного аэрозоля играют синоптические колебания, связанные со сменой воздушных масс. Амплитуда или диапазон синоптических вариаций примерно на порядок больше пространственной составляющей (средних различий между районами). Поэтому, результаты отдельных экспедиций в основном отражают "аэрозольную погоду" в относительно короткие периоды измерений. А для выделения особенностей пространственного распределения необходимы измерения и усреднение данных в большом количестве экспелиций.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

С 2007 г. нами проводятся измерения химического состава аэрозоля в Евразийском секторе СЛО путем отбора проб аэрозольного вещества осажденного на фильтры. Список морских экспедиций и количество отобранных проб аэрозоля приведены в табл. 1, а на рис. 1 показаны районы измерений. Отбор проб аэрозоля



Рис. 1. Карта мест отбора проб аэрозоля в акватории различных морей: GS – Гренландское, NS – Норвежское, BS – Баренцево, KS – Карское, LS – Лаптевых, ES – Восточно-Сибирское вместе с Чукотским.

N⁰	Период	Экспедиции, НИС	N_1	N ₂
1	Сент. – окт. 2007	54-й рейс "Академик Мстислав Келдыш"	47	_
2	Июль – сент. 2013	1-й рейс "Профессор Хлюстин"	37	—
3	Авг. – сент. 2013	NABOS-2013, "Академик Федоров"	17	—
4	Авг. – сент. 2015	NABOS-2015, "Академик Трешников"	24	—
5	Авг. – окт. 2016	Рейс "Академик Трешников"	17	—
6,7	Июль – окт. 2016	66-й, 67-й рейсы "Академик Мстислав Келдыш"	48	—
8	Июнь – авг. 2018	71-й рейс "Академик Мстислав Келдыш"	20	11
9	Авг. – сент. 2018	Арктика-2018, "Академик Трешников"	18	9
10	Июль – сент. 2019	Трансарктика-2019, "Профессор Мультановский"	13	9
11	Июль – авг. 2020	80-й рейс "Академик Мстислав Келдыш"	30	9
12, 13	Июнь – сент. 2021	83-й, 84-й рейсы "Академик Мстислав Келдыш"	36	14
14, 15	Сент. – ноябрь 2022	89-й, 90-й рейсы "Академик Мстислав Келдыш"	54	19

Таблица 1. Список экспедиций, в которых проводился отбор проб аэрозоля для определения: ионного и элементного составов (N₁); концентраций OC, EC и изотопного состава общего углерода δ^{13} C (N₂)

осуществлялся с помощью аспираторов на следующие типы фильтров: ионный и элементный состав — фильтры Whatman-41 и PTFE (диаметр 47 мм, диаметр пор 10–24 мкм и 0.8 мкм, соответственно); концентрации ОС и ЕС – стекловолокнистые фильтры Whatman диаметром 47 мм, класса ЕРМ 2000; изотопный состав общего углерода (δ^{13} С) — фильтры Munktell (диаметр 70 мм, пористость 0.7 мкм). Многоканальный аспиратор для отбора проб устанавливался на верхних палубах научных судов (высота над уровнем моря около 15 м). Продолжительность прокачки воздуха через фильтры (накопление аэрозольного вещества) составляла от одних до трех суток.

Приведем основное содержание используемых нами методик анализа аэрозольных проб [3–5, 24]. Концентрации ионов определялись методом ионной хроматографии после их экстракции деионизированной водой в ультразвуковой бане в течение 30 мин. Растворы фильтровали через ацетат-целлюлозные фильтры с диаметром пор 0.2 мкм. Измерение концентраций катионов Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, NH₄⁺, анионов Cl⁻, NO₃⁻, Br⁻, SO₄²⁻ выполняли на ионной системе ICS-3000 (Dionex, USA) [14, 15].

Концентрации элементов (Al, Ti, Cu, Mn, Sr, Ba, V Sb, Li, Sn, Se, Cd, Tl, Fe, Zn, Cr, Ni, V, Co, As, Pb, Mo, W) определялись методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на масс-спектрометре "Agilent 7500 се" (США). Прибор откалиброван с использованием стандартных растворов высокой степени чистоты ICP-MS-68A-A-100 и ICP-MS-68A-B-100

ОКЕАНОЛОГИЯ том 64 № 6 2024

(High-Purity Standards). Дрейф прибора контролировали внутренним стандартом и контрольным образцом с интервалом в десять образцов. Для подготовки проб к анализу использовали методику, предложенную в работе [36], а также аттестованную методику определения металлов в твердых объектах проб осадков станций аэраций и объектов окружающей среды [9]. Вещество аэрозоля, собранное на фильтре, разлагали смесью концентрированной азотной кислоты, очишенной на установке Savillex DST-1000, и 37% пероксида водорода в соотношении 1:5 в ультразвуковой печи (TOPwave AnalyticJena, Германия). Полученную вытяжку разбавляли ультрачистой водой (0.055 мкСм/см) из системы Sartorius arium®mini [15].

Для определения концентраций органического (OC) и элементного (или черного) углерода (ЕС) использовался метод реакционной газовой хроматографии [19]. Суть методики состоит в том, что при нагревании пробы до 700°С органические вещества испаряются с поверхности стекловолокнистого фильтра и в потоке аргона переносятся на поверхность катализатора $(NiO+Al_2O_3)$, где окисляются до двуокиси углерода. После чего анализируемый газ проходит через хроматографическую колонку, заполненную активированным углем, поступает в метанатор, предварительно смешиваясь с потоком водорода, конвертируется в метан и регистрируется пламенно-ионизационном детектором. Определение ЕС происходит аналогичным образом, за исключением нагревания образца при 700°С в окислительной среде (кислород/аргон).

Изотопный состав общего углерода (б13С) в пробах аэрозоля определялся методом массспектрометрии изотопных отношений [8] с помощью изотопного масс-спектрометра DELTA VAdvantage, совмещенного с элементным анализатором Flash 2000 (приборы предоставлены ТомЦКП СО РАН). Перед экспедициями фильтры прокаливались при температуре 500°С в течении 5 часов с целью удаления органических загрязнителей. При анализе отобранных проб, с помощью пуансона дырокола, из фильтра вырезался круг диаметром 6.8 мм (площадью 36.3 мм²). Образцы фильтров помещали в оловянные капсулы, плотно запаковывали и загружали в автосамплер элементного анализатора Flash 2000. Капсула, попадая в окислительный реактор, сжигалась в потоке газа-носителя (гелий марки 6.0, 250 мл/мин) с одновременно поданным чистым кислородом (180 мл/мин). Полученный продукт окисления (СО₂) проходил через восстановительный реактор, затем через ловушку с перхлоратом магния для удаления воды. Газ СО₂ по капилляру попадал в ионный источник масс-спектрометра DELTA V Advantage через систему газораспределения Conflo IV. Все значения изотопного состава даны в промилле относительно международного стандарта VPDB.

Для статистического обобщения полученных результатов важно отметить единообразие методов отбора проб и последующего химического анализа. По ионному и элементному составу аэрозоля общее количество проб составило 275. Отбор проб для определения характеристик углеродсодержащего аэрозоля начался только в 2018 г. и данных получено существенно меньше (71 проба).

Кроме концентраций ионов, рассмотрено их относительное содержание в пробах аэрозоля с использованием долевых факторов [10] и коэффициентов обогащения [32]. Долевой фактор FM_{sea}, позволяет оценить вклад в ионный состав преимущественно морских источников (Na⁺, Cl⁻):

$$FM_{sea} = 1 - \frac{\sum \left(C_i^a - k_i^{sw} C_{Na}^a\right)}{\sum \left(C_i^a\right)},$$
 (1)

где C_i^a — массовая концентрация *i*-того иона; C_{Na}^a — массовая концентрация Na⁺; $k_i^{sw} = (C_i^{sw}/C_{Na}^{sw})$ — отношение концентраций *i*-того иона к концентрации Na⁺ в морской воде; ΣC_i^a — суммарная концентрация всех ионов в аэрозоле.

С помощью коэффициентов обогащения KO_i оценивался ионный состав аэрозоля относитель-

но морской воды. Коэффициенты КО_i рассчитывались по соотношению концентраций разных ионов, нормированных на концентрацию Na⁺, в составе аэрозоля и морской воды [32]:

$$\mathrm{KO}_{\mathrm{i}} = \left(C_{i}^{a} / C_{\mathrm{Na}}^{a} \right) / \left(C_{i}^{\mathrm{sw}} / C_{\mathrm{Na}}^{\mathrm{sw}} \right), \tag{2}$$

где (C_i^a/C_{Na}^a) — концентрация *i*-того иона относительно Na⁺ в составе аэрозоля; (C_i^{sw}/C_{Na}^{sw}) — концентрация *i*-того иона относительно Na⁺ в составе морской воды [20]. Значительное превышение коэффициента обогащения (КO_i \gg 1) свидетельствует о континентальном (включая антропогенное) происхождении ионов.

Аналогичным образом определялись коэффициенты обогащения микроэлементов в составе аэрозоля (КО_э) относительно содержания Al в верхней части земной коры [23]:

$$\mathrm{KO}_{9} = \left(X_{i} / \mathrm{Al} \right)_{a \ni p} / \left(X_{i} / \mathrm{Al} \right)_{3\kappa}, \qquad (3)$$

где X_i/Al — концентрация i-го элемента относительно Al в аэрозоле (аэр) и земной коре (зк). Расчеты коэффициентов KO₃ позволяют оценить влияние терригенных и нетерригенных источников на поступление вещества в атмосферу. Разделение источников обычно проводится по следующим значениям коэффициентов обогащения [7]: терригенные (литогенные) — при KO₃ < 10; нетерригенные (в основном, техногенные) — при KO₃ > 50; смешанные — при 10 < KO₃ < 50.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Концентрации ионов. В табл. 2 представлены средние концентрации ионов, рассчитанные для отдельных морей: Гренландское – условное обозначение GS, Норвежское (NS), Баренцево (BS), Карское (KS), Лаптевых (LS), Восточно-Сибирское вместе с Чукотским (ES) и Евразийский сектор СЛО, в целом (без GS). Основной вклад в ионный состав аэрозоля во всех районах вносят ионы преимущественно морского происхождения: доля Na⁺ и Cl⁻, в среднем, составляет 72%. О преобладающем вкладе морских источников свидетельствует и долевой фактор FM_{sea}, который меняется в достаточно узком диапазоне значений 0.61–0.73 (за исключением Гренландского моря).

Максимальные концентрации большинства ионов наблюдаются над Норвежским и Баренцевым морями. Повышенное содержание ионов в этом секторе СЛО обусловлено близостью к Скандинавскому и Кольскому полуостровам – самым заселенным и промышленно развитым районам Северной Евразии. Вызывают интерес очень большие концентрации NH₄⁺ над

Таблица 2. Средние (\pm СКО) значения концентраций ионов (мкг/м³) в разных частях СЛО (Σ_i – суммарная концентрация ионов; *FM*_{sea} – долевой вклад морских источников; КО_{*i*} – коэффициенты обогащения ионов в составе аэрозоля; N – количество проб)

	GS	NS	BS	KS	LS	ES	Среднее (без GS)
Na ⁺	0.63 ± 0.24	1.68 ± 1.30	1.29 ± 1.31	1.06 ± 1.25	0.90 ± 0.94	0.57 ± 0.83	1.10 ± 0.41
Cl ⁻	2.65 ± 0.96	4.06 ± 2.77	3.39 ± 2.73	2.77 ± 2.85	1.77 ± 1.78	1.09 ± 1.33	2.62 ± 1.20
K^+	0.12 ± 0.10	0.12 ± 0.06	0.14 ± 0.11	0.27 ± 1.14	0.10 ± 0.13	0.07 ± 0.08	0.14 ± 0.07
Mg^{2+}	0.08 ± 0.08	0.20 ± 0.21	0.16 ± 0.17	0.11 ± 0.16	0.09 ± 0.09	0.06 ± 0.08	0.12 ± 0.06
SO4 ²⁻	0.38 ± 0.21	0.80 ± 0.57	0.66 ± 0.51	0.56 ± 0.69	0.31 ± 0.28	0.23 ± 0.27	0.51 ± 0.24
Ca ²⁺	0.08 ± 0.04	0.41 ± 0.49	0.28 ± 0.31	0.21 ± 0.32	0.17 ± 0.25	0.14 ± 0.26	0.24 ± 0.11
NO ₃ ⁻	0.14 ± 0.08	0.46 ± 0.50	0.26 ± 0.34	0.04 ± 0.06	0.04 ± 0.05	0.02 ± 0.03	0.16 ± 0.19
$\mathrm{NH_4}^+$	0.76 ± 0.16	0.30 ± 0.23	0.30 ± 0.30	0.31 ± 0.52	0.15 ± 0.16	0.13 ± 0.18	0.24 ± 0.09
Σ_{i}	4.84 ± 1.48	8.03 ± 5.55	6.48 ± 4.72	5.34 ± 5.28	3.52 ± 3.41	2.32 ± 2.75	5.14 ± 2.28
FM _{sea}	0.51 ± 0.11	0.68 ± 0.18	0.61 ± 0.21	0.62 ± 0.24	0.73 ± 0.22	0.72 ± 0.19	0.67 ± 0.06
Ν	10	19	69	110	32	35	275
KO_i no Na ⁺ (Na ⁺ по Cl ⁻)							
Na ⁺	0.44 ± 0.13	0.71 ± 0.24	4.24 ± 29.9	0.68 ± 0.30	0.87 ± 0.28	0.88 ± 0.31	1.62 ± 15.0
Cl-	2.45 ± 0.63	1.58 ± 0.60	1.82 ± 0.83	2.36 ± 4.80	1.31 ± 0.61	1.41 ± 0.93	1.92 ± 3.11
${\rm Mg_2}^+$	1.00 ± 0.86	0.90 ± 0.60	1.25 ± 1.11	1.10 ± 2.45	0.91 ± 0.54	0.81 ± 0.32	1.06 ± 1.68
K ⁺	6.00 ± 5.20	3.62 ± 4.00	4.80 ± 4.81	28.2 ± 163	5.14 ± 6.16	6.76 ± 6.96	14.4 ± 103
SO4 ²⁻	2.36 ± 0.73	2.85 ± 2.50	3.52 ± 3.68	3.94 ± 4.90	2.06 ± 1.73	2.32 ± 1.96	3.21 ± 3.76
Ca ²⁺	3.53 ± 1.22	6.54 ± 7.34	$8.50\!\pm\!9.27$	10.5 ± 29.0	7.47 ± 9.12	7.45 ± 7.60	8.71 ± 19.5

Гренландским морем – наиболее удаленным от континентов. Заметим, что измерения в этом районе проводились только в одной экспедиции (84-й рейс "Академик Мстислав Келдыш", июль-август 2021 г.). Возможно, на состав аэрозоля в этот период повлияло осаждение продуктов извержения вулкана Крысувик в Исландии во второй декаде августа [30]. Существенное увеличение содержания NH₄⁺ в морских аэрозолях было ранее отмечено на значительном расстоянии от вулкана Миякедзима, расположенного на японском острове Изу, при его извержениях в 2000-2003 гг. [31, 33]. То есть, большие концентрации NH⁺ объяснимы, но из-за данных одной экспедиции (4 пробы аэрозоля) нельзя считать полученный результат типичным для Гренландского моря.

Долготное распределение средних и квартильных значений суммарной концентрации ионов (Σ_i) характеризуется спадом в восточном направлении (рис. 2a). От Норвежского моря до дальневосточных морей (ES) средние значения концентраций Σ_i уменьшаются в 3.5 раза. Для сравнительного анализа особенностей пространственного распределения отдельных ионов

ОКЕАНОЛОГИЯ том 64 № 6 2024

рассчитаны относительные значения их концентраций, с нормировкой на средние значения в Евразийском секторе СЛО, приведенных в последнем столбце таблицы 2. Из рис. 26 видно, что у всех ионов наблюдается уменьшение концентраций в восточном направлении (от NS до ES). Тенденция уменьшения концентраций ионов с запада на восток согласуется с аналогичным изменением концентраций субмикронного аэрозоля [11]. Наряду с общей закономерностью, у двух ионов проявились особенности: (a) концентрация ионов NO₃⁻ отличается более резким спадом в Европейском секторе СЛО и практически не меняется в Азиатском секторе; (б) концентрация ионов K⁺ характеризуется максимумом над Карским морем и низкими значениями над Норвежским морем. Высокое содержание К⁺ над Карским морем проявилось и в максимальных значениях коэффициентов обогащения (см. нижнюю часть таблицы 2): КО₁ (K^+) > 28. Увеличение К⁺ может быть связано не только с атмосферными переносами, но и с более сложным процессом: сначала, обогащением морской воды стоками реки Обь, содержащими калиевые полевые шпаты [27], а затем переходом калия в морской



Рис. 2. Долготное распределение статистических характеристик суммы концентраций ионов (а) и средних нормированных концентраций отдельных ионов (б) над арктическими морями.

аэрозоль. Кроме ионов K⁺, Карское море отличается самым большим обогащением аэрозоля континентальными ионами SO_4^{2-} и Ca²⁺. Этому способствуют выносы загрязнений из относительно близких районов добычи и переработки нефти, газа и других минеральных ресурсов в Таймырском (г. Норильск) и Ямало-Ненецком AO.

Концентрации микроэлементов. В таблице 3 приведены средние концентрации элементов в составе аэрозоля в Евразийском секторе СЛО. Основной вклад (70%) в суммарную концентрацию (Σ_9) вносят терригенные элементы Fe и Al. Самая большая суммарная концентрация наблюдается над Карским морем (рис. 3а). Уменьшение средних и квартильных значений Σ_9 в восточном секторе СЛО (от KS до ES) согласуется с распределением ионов (см. рис. 2а), а в западном секторе (от NS до KS) тенденция изменения противоположная.

По пространственному распределению, концентрации микроэлементов разделились на три группы. Первая группа элементов (V, Cr, Ni, Se) характеризуется непрерывным спадом концентраций от Норвежского моря до Восточно-Сибирского моря (рис. 3б). Во второй группе элементов (Ti, Zn, As, Mo, Sn, W, Ag, Sb) максимум концентраций наблюдается над Баренцевым морем (рис. 3в), а в третьей группе (Li, B, Al, Mn, Fe, Co, Cu, Cd, Ba, Pb, Sr) – над Карским морем (рис. 3г). Общим для всех элементов является уменьшение концентраций в Азиатском секторе СЛО. Тенденция спада концентраций в восточном направлении согласуется с результатами модельных расчетов атмосферных переносов в Арктику тяжелых металлов (Pb. Cd. As. Zn, Ni, Cr, Cu) [34]. Однако в модельных данных не проявился максимум концентраций Pb, Сd и Сu над Карским морем. Указанное отличие может быть обусловлено разными периодами анализируемых данных (модельных и измеренных).

Анализ коэффициентов обогащения микроэлементов в составе аэрозоля по отдельным арктическим морям показал следущее. В группу терригенных элементов (KO_e < 10) вошли В, Al, Ti, V, Mn, Fe и W. Еще пять элементов можно отнести к группе смешанных источников: коэффициент обогащения Ва, в среднем, составляет 13, Co – 14, Li – 44; Cd – 45, Sr – 51. Коэффициенты обогащения микроэлементов над разными морями несколько отличаются, но остаются в пределах значений KO_e, определенных для терригенных и смещанных источников.

Подробнее остановимся на элементах преимущественно техногенного происхождения, у которых получены высокие коэффициенты обогащения: Cr, Ni, Se, Mo, Sn, Pb, Cu, Zn, As, Ag, Sb. У этих же элементов выявлены высокие коэффициенты обогащения по данным измерений на полярной станции "Мыс Баранова" [5], расположенной между морями Лаптевых и Карским. Из таблицы 4 видно, что над Норвежским морем самые большие значения КО_э наблюдаются у элементов Cr, Ni и Se, над Баренцевым морем – у Мо, Sn и Pb, над Карским морем – у Си. Указанные максимумы коэффициентов обогащения являются следствием соответствующего распределения концентраций самих элементов (см. рис. 36, 3в). Предпосылки обогащения атмосферы техногенными элементами над Норвежским, Баренцевым и Карским морями уже отмечались выше: выносы загрязнений со стороны Скандинавских стран и районов

	NS	BS	KS	LS	ES	Все моря
Li	0.19 ± 0.04	0.17 ± 0.10	0.33 ± 0.75	0.19 ± 0.14	0.25 ± 0.21	0.23 ± 0.06
В	0.08 ± 0.12	0.42 ± 1.09	0.92 ± 0.96	0.66 ± 1.04	0.59 ± 0.77	0.54 ± 0.31
Al	23.7 ± 16.5	43.6 ± 35.0	56.7 ± 89.6	14.3 ± 16.0	11.4 ± 10.3	30.0 ± 19.5
Ti	1.33 ± 0.69	2.96 ± 2.34	2.39 ± 2.23	1.18 ± 1.65	0.58 ± 0.75	1.69 ± 0.97
V	0.20 ± 0.15	0.16 ± 0.16	0.12 ± 0.12	0.07 ± 0.08	0.04 ± 0.01	0.12 ± 0.06
Cr	37.7 ± 40.7	30.3 ± 43.2	5.56 ± 6.25	2.71 ± 4.17	0.57 ± 0.72	15.4 ± 17.3
Mn	1.40 ± 1.25	2.39 ± 2.66	2.70 ± 5.25	0.52 ± 0.43	0.47 ± 0.50	1.49 ± 1.03
Fe	68.0 ± 28.5	153 ± 254	170 ± 227	58.4 ± 108	10.7 ± 14.4	92.0 ± 67.3
Co	0.12 ± 0.06	0.14 ± 0.13	0.15 ± 0.25	0.06 ± 0.08	0.02 ± 0.02	0.10 ± 0.06
Ni	4.96 ± 4.66	4.53 ± 3.88	2.59 ± 2.60	1.07 ± 1.54	0.38 ± 0.37	2.71 ± 2.03
Cu	6.54 ± 6.54	11.4 ± 13.0	20.6 ± 48.9	4.82 ± 8.04	1.95 ± 0.96	9.06 ± 7.31
Zn	11.7 ± 4.55	14.0 ± 14.0	11.9 ± 11.7	9.73 ± 12.9	7.59 ± 7.47	11.0 ± 2.43
As	0.07 ± 0.05	0.11 ± 0.13	0.08 ± 0.07	0.04 ± 0.08	0.04 ± 0.08	0.07 ± 0.03
Se	0.44 ± 0.24	0.30 ± 0.37	0.20 ± 0.16	0.14 ± 0.14	0.13 ± 0.13	0.24 ± 0.13
Sr	2.02 ± 1.78	1.92 ± 1.41	2.98 ± 7.42	1.00 ± 1.21	0.67 ± 0.89	1.72 ± 0.91
Mo	0.25 ± 0.24	3.71 ± 19.4	1.33 ± 4.78	0.14 ± 0.18	0.22 ± 0.38	1.13 ± 1.52
Ag	0.09 ± 0.15	0.19 ± 0.35	0.14 ± 0.25	0.11 ± 0.06	0.04 ± 0.06	0.11 ± 0.06
Cd	0.08 ± 0.05	0.09 ± 0.11	0.45 ± 2.35	0.05 ± 0.05	0.04 ± 0.04	0.14 ± 0.17
Sn	3.00 ± 9.59	10.4 ± 17.7	3.79 ± 6.46	0.50 ± 1.0	0.09 ± 0.06	3.56 ± 4.16
Sb	0.28 ± 0.28	0.48 ± 0.50	0.23 ± 0.19	0.38 ± 0.86	0.23 ± 0.23	0.32 ± 0.11
Ba	1.21 ± 0.71	2.18 ± 2.33	3.02 ± 4.69	1.27 ± 2.04	0.36 ± 0.57	1.61 ± 1.02
W	0.05 ± 0.04	0.14 ± 0.36	0.09 ± 0.10	0.04 ± 0.06	0.03 ± 0.03	0.07 ± 0.05
Pb	1.18 ± 1.13	2.49 ± 3.90	2.89 ± 4.61	0.53 ± 0.76	0.13 ± 0.20	1.44 ± 1.20
Σэ	165 ± 80	285 ± 325	289 ± 343	98 ± 153	37.0 ± 31.0	175 ± 112
Ν	13	52	56	14	15	160

Таблица 3. Средние (\pm СКО) концентрации (нг/м³) микроэлементов в составе аэрозоля над арктическими морями (N – количество проб, Σ_2 – суммарная концентрация)

Таблица 4. Коэффициенты обогащения КО_э техногенных элементов над арктическими морями

	NS	BS	KS	LS	ES
Cr	1307	570	82	155	41
Ni	215	107	47	77	34
Cu	453	428	596	551	281
Zn	539	352	229	742	730
As	157	136	75	170	199
Se	30159	11430	5879	15712	18456
Mo	788	6336	1754	827	1422
Ag	212	240	132	3449	178
Sn	4728	8923	2493	1305	279
Sb	4821	4564	1635	10770	8117
Pb	293	334	298	216	67

добычи минеральных ресурсов в Таймырском и Ямало-Ненецком АО.

У четырех оставшихся элементов (Zn, As, Ag, Sb) максимальные значения коэффициентов обогащения проявились в восточном секторе СЛО (LS или ES). К этому результату следует относиться с осторожностью из-за малого количества отобранных проб (см. N в табл. 3), часть из которых получена в условиях выносов дымов лесных пожаров. По этой же причине (малого числа проб) вызывают также сомнения экстремально высокие значения коэффициентов обогащения Se в районах NS, ES, LS и Sb над морем Лаптевых.

Концентрации ОС, ЕС и изотопный состав общего углерода δ^{13} С. Из-за меньшего количества проб, отобранных для анализа характеристик углеродсодержащего аэрозоля (ОС, ЕС, δ^{13} С),



Рис. 3. Долготное распределение статистических характеристик суммарных концентраций элементов (а) и средних концентраций трех групп элементов, нормированных на средние значения в Евразийском секторе СЛО (б, в, г).

проведено обобщение данных в восточном секторе СЛО (LS + ES). На рис. 4а, б показано распределение статистических характеристик концентраций ОС и ЕС над арктическими морями. Самые большие концентрации углеродсодержащего аэрозоля получены в атмосфере Норвежского моря. Относительно Новежского моря наблюдается общая тенденция спада концентраций в восточном направлении с небольшим увеличением над восточными морями (LS + ES). Наиболее вероятной причиной указанного отклонения является малое количество данных, полученных в восточном секторе, в сочетании с выносами дымов лесных пожаров в период отбора проб.

Пространственное распределение изотопного состава общего углерода δ^{13} С в Евразийском секторе СЛО характеризуется относительно большим разбросом данных (рис. 4в). Тем не менее, в долготном распределении статистических характеристик δ^{13} С и в гистограммах повторяемостей (рис. 4г) хорошо проявилась тенденция

утяжеления изотопного состава в восточном направлении. Более легкий изотопный состав δ^{13} С в Европейском секторе СЛО указывает на сжигание нефтепродуктов, а в Азиатском секторе начинают преобладать продукты сжигания угля и биомассы (лесные пожары) [35].

Учитывая малое количество проб, отобранных над отдельными морями, приведенные характеристики углеродсодержащего аэрозоля носят пока предварительный характер. Более достоверными следует считать статистические данные для всего Евразийского сектора СЛО, приведенные в таблице 5.

Таблица 5. Статистические характеристики OC, EC, δ^{13} C в Евразийском секторе СЛО

	Средние ± СКО	Медиана	Диапазон
OC, нг/м ³	700 ± 758	524	15-3975
EC, нг/м ³	32 ± 39	15	2.9-250
δ ¹³ C, ‰	$-27.9\pm0,6$	-28	$-26.1 \div -29.2$



Рис. 4. Долготное распределение статистических характеристик концентраций OC (a), EC (б), изотопного состава общего углерода δ^{13} C (в) и гистограммы повторяемости этих значений δ^{13} C в Европейском и Азиатском секторах СЛО (г).

выводы

Проведено статистическое обобщение результатов многолетних измерений химического состава аэрозоля в Евразийском секторе Северного Ледовитого океана. Средние значения характеристик аэрозоля составили: суммарная концентрация восьми ионов – 5.14 мкг/м³ при преобладающем вкладе (72%) ионов Na⁺ и Cl⁻; суммарная концентрация 22-х микроэлементов – 175 нг/м³, при основном вкладе (70%) терригенных элементов Fe и Al; концентрации органического и элементного углерода – 700 и 32 нг/м³, соответственно; изотопный состав общего углерода δ^{13} C = –27.9‰.

ОКЕАНОЛОГИЯ том 64 № 6 2024

Средние и квартильные значения концентраций всех ионов уменьшаются в восточном направлении (от Норвежского моря до Чукотского моря). Пространственное распределение микроэлементов в составе аэрозоля разделилось на 3 группы с максимумами концентраций над Норвежским, Баренцевым или Карским морями. Относительно указанных максимумов среднее содержание микроэлементов уменьшаются в западном и восточном направлении. В характеристиках углеродсодержащего аэрозоля, в среднем, тоже прослеживается тенденция изменения в восточном направлении: концентрации ОС и ЕС уменьшаются, а изотопный состав углерода становится более тяжелым (на западе преобладают продукты сжигания нефтепродуктов, на востоке – угля и древесины).

Анализ коэффициентов обогащения микроэлементов показал, что содержание в аэрозоле В, Al, Ti, V, Mn, Fe и W не сильно отличается от элементного состава земной коры. Умеренные значения коэффициентов обогащения пяти элементов (Ba, Co, Li, Cd, Sr) в составе аэрозоля указывают на их смешанное происхожление (терригенное и техногенное). Выявлены высокие значения коэффициентов обогащения 11-и элементов (Сг. Ni, Se, Mo, Sn, Pb, Cu, Zn, As, Ag, Sb), что свидетельствует об их техногенном происхождении. Наиболее вероятными источниками загрязнений являются выносы субмикронного аэрозоля из районов добычи минеральных ресурсов в Таймырском. Ямало-Ненецком АО и промышленно развитых стран Северной Европы.

Благодарности. Авторы выражают благодарность сотрудникам ИОА СО РАН, ААНИИ, ЛИН СО РАН – П. Н. Зенковой, О. Н. Изосимовой, Вас. В. Полькину, С. А. Терпуговой и О. Р. Сидоровой, которые проводили отбор проб аэрозоля в отдельных экспедициях.

Источник финансирования. Данная работа финансировалась за счет средств проекта Российского научного фонда № 21-77-20025. Экспедиционные исследования сотрудников ИО РАН проведены в рамках госзадания, тема № FMWE-2024-0020.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Виноградова А.А., Пономарева Т.Я. Атмосферный перенос антропогенных примесей в арктические районы России (1986–2010 гг.) // Оптика атмосферы и океана. 2012. Т. 25. № 6. С. 475–483.
- 2. Виноградова А.А., Иванова Ю.А. Перенос воздушных масс и загрязнений к арктическим островам России (1986–2016 гг.): долговременные, межгодовые и сезонные вариации // Геофизические процессы и биосфера. 2017. Т. 16. № 4. С. 5–20. https://doi.org/10.21455/GPB2017.4–1.
- 3. Голобокова Л.П., Ходжер Т.В., Изосимова О.Н. и др. Химический состав атмосферного аэрозоля в арктическом районе по маршрутам морских экспедиций 2018–2019 гг. // Оптика атмосферы и океана. 2020. Т. 33. № 6. С. 421–429. https://doi.org/10.15372/AOO20200601.
- 4. Голобокова Л.П., Круглинский И.А., Почуфаров А.О. и др. Современное состояние химического состава атмосферного аэрозоля Арктических районов по маршрутам морских экспедиций 83–84 рейсов

НИС "Академик Мстислав Келдыш" // Лед и снег. 2022. Т. 62. № 4. С. 607–620. https://doi.org/10.31857/S2076673422040155.

- 5. Голобокова Л.П., Бердашкинова О.И., Лоскутова М.А. и др. Результаты многолетних исследований химического состава аэрозоля в атмосфере на стационаре "Ледовая база Мыс Баранова" // Оптика атмосферы и океана. 2023. Т. 36. № 11. С. 874–882. https://doi.org/10.15372/AOO20231102.
- Ивлев Л.С. Химический состав и структура атмосферных аэрозолей. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1982. 368 с.
- 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. М.: Научный мир, 2014. С. 331–571.
- 8. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия для анализа объектов окружающей среды. М: Техносфера, 2013. 632 с.
- ПНД Ф 16.1:2.3:3.11–98 Методика выполнения измерений содержания металлов в твердых объектах методом спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. С.-Пб.: Центр Исследования и Контроля Воды, 2005. 31 с.
- Полькин В.В., Щелканов Н.Н., Голобокова Л.П. и др. Сравнение методик оценки вклада континентальных и морских источников в ионный состав приводного аэрозоля Белого моря // Оптика атмосферы и океана. 2008. Т. 21. № 1. С. 23–26.
- Сакерин С.М., Кабанов Д.М., Круглинский И.А. Особенности пространственного распределения концентраций аэрозоля в атмосфере Евразийского сектора Северного Ледовитого океана // Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы. Материалы XXX Международного симпозиума. [Электронный ресурс]. Санкт-Петербург, 1–5 июля 2024 г.
- Abbatt J.P.D., Leaitch W.R., Aliabadi A.A. et al. Overview paper: New insights into aerosol and climate in the Arctic // Atmos. Chem. Phys. 2019. V. 19. p. 2527–2560.
- Bond T.C., Streets D.G., Yarber K.F. et al. A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion // J. Geophys. Res. 2004. V. 109. D14203. https://doi.org/10.1029/2003JD003697.
- EMEP manual for sampling and chemical analysis. EMEP/CCC-Report 1/95. Kjeller, Norway: NILU, 1996. 303 p.
- Golobokova L., Khodzher T., Khuriganova O. et al. Variability of Chemical Properties of the Atmospheric Aerosol above Lake Baikal during Large Wildfires in Siberia // Atmosphere. 2020. V. 11(11). 1230. https://doi.org/10.3390/atmos11111230.

ОКЕАНОЛОГИЯ том 64 № 6 2024

16. *Haywood J., Boucher O.* Estimates of the direct and in- 27. *Schoste*

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОБОБЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА...

- direct radiative forcing due to tropospheric aerosols: A review // Rev. Geophys. 2000. V. 38(4). P. 513–543.
- Hirdman D., Sodemann H., Eckhardt S. et al. Source identification of short-lived air pollutants in the Arctic using statistical analysis of measurement data and particle dispersion model output // Atmosph. Chem. Phys. 2010. V. 10. P. 669–693.
- 18. *Kondratyev K. Ya., Ivlev L.S., Krapivin V.F. et al.* Atmospheric aerosol properties, formation processes, and impacts: from nano- to global scales. Chichester: Springer/PRAXIS, 2006. 572 p.
- Makarov V.I., Koutsenogii K.P., Koutsenogii P.K. Daily and seasonal changes of organic and inorganic carbon content in atmospheric aerosol Novosibirsk region // J. Aer. Sci. 1999. V. 30. P. S255–S256.
- Millero F.J. Chemical Oceanography. 4th ed. Boca Raton: CRC Press, 2016. 591 p.
- Physics and Chemistry of the Arctic Atmosphere / In: Kokhanovsky A., Claudio Tomasi C.(Eds.) Polar Sciences series. Springer, 2020. 717 p. https://doi.org/10.1007/978-3-030-33566-3
- Quinn P.K., Bates T.S., Schulz K. et al. Decadal trends in aerosol chemical composition at Barrow, Alaska: 1976–2008 // Atmospheric Chemistry and Physics. 2009. V. 9. P. 8883–8888.
- 23. *Rudnick R.L., Gao S.* Composition of the continental crust // Treatise on geochemistry. 2014. V. 4. C. 1–51.
- Sakerin S.M., Kabanov D.M., Makarov V.I. et al. Spatial distribution of atmospheric aerosol physicochemical characteristics in Russian sector of the Arctic Ocean // Atmosphere. 2020. V. 11(11). P. 1170. https://doi.org/10.3390/atmos1111170.
- Schmale J., Arnold S., Law K.S. et al. Local Arctic air pollution: A neglected but serious problem // Earth's Future. 2018. V. 6. P. 1385–1412. https://doi.org/10.1029/2018EF000952.
- Schmale J., Sharma S., Decesari S. et al. Pan-Arctic seasonal cycles and long-term trends of aerosol properties from 10 observatories // Atmos. Chem. Phys. 2022. V. 22. P. 3067–3096. https://doi.org/10.5194/acp-22-3067-2022.

- Schoster F., Stein R. Major and minor elements in surface sediments of Ob and Yenisei estuaries and the adjacent Kara Sea // Ber. Polarforsch. 1999. No. 300. P. 196–207.
- Shevchenko V. The influence of aerosols on the oceanic sedimentation and environmental conditions in the Arctic // Berichte zur Polar- und Meeresforschung. 2003. No. 464. 149 p.
- Shindell D., Kuylenstierna J.C.I., Vignati E. et al. Simultaneously mitigating near-term climate change and improving human health and food security // Science. 2012. V. 335(6065). P. 183–189. https://doi.org/10.1126/science.1210026.
- Smithsonian Institution Global Volcanism Program: Worldwide Holocene Volcano and Eruption Information < https://volcano.si.edu/ > (accessed on February 2022).
- Sutton M.A., Erisman J.W., Dentener F. et al. Ammonia in the environment: From ancient times to the present // Environmental Pollution. 2008. V. 156. P. 583–604. doi: 10.1016/j.envpol.2008.03.013.
- Tsunogai S., Saito O., Yamada K. et al. Chemical composition of oceanic aerosol // J. Geophys. Res. 1972. V. 77. No. 27. P. 5283–5292.
- Uematsu M., Toratani M., Kajino M. et al. Enhansment of primary productivity in the western North Pacific caused by the eruption of the Miyakejima Volcano // Geophys. Res. Lett. 2004. V. 31. L06106. https://doi.org/10.1029/2003GL018790.
- Vinogradova A.A., Kotova E.I. Pollution of Russian northern seas with heavy metals: comparison of atmospheric flux and river flow // Izvestia, Atmospheric and Oceanic Physics. 2019. V.55. N.7. P. 695–704. Doi:10.1134/S0001433819070119.
- 35. *Widory D.* Combustibles, fuels and their combustion products: A view through carbon isotopes // Combustion theory and modeling. 2006. V. 10(5). P. 831–841. https://doi.org/10.1080/13647830600720264.
- 36. 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. https://doi.org/10.3402/polarv.33.23973.

STATISTICAL SUMMARY OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF ATMOSPHERIC AEROSOL OVER THE SEAS OF THE EURASIAN SECTOR OF THE ARCTIC OCEAN

S. M. Sakerin^a, V. V. Polkin^a, L. P. Golobokova^b, D. A. Kalashnikova^{a, c}, M. D. Kravchishina^d, I. A. Kruglinsky^a, N. A. Onishchuk^b, S. A. Popova^{a, e}, A. O. Pochufarov^a, G. V. Simonova^c, V. P. Shevchenko^d, M. Yu. Shikhovtsev^{a, b}

> ^aV.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics, Tomsk, Russia ^bLimnology Institute, Irkutsk, Russia

^c Institute of Monitoring of Climatic and Ecological Systems, Tomsk, Russia

^d Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

^e Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion, Novosibirsk, Russia

*e-mail: sms@iao.ru

Based on the results of long-term research in the Eurasian sector of the Arctic Ocean, a statistical summary of the chemical composition of atmospheric aerosol is presented: the concentrations of 8 ions, 22 microelements, organic and elemental carbon (OC, EC), as well as the isotopic composition of carbon δ^{13} C. The average aerosol characteristics had been: 5.14 µg/m³ for the total ion concentration with a predominant contribution (72%) of Na⁺ and Cl⁻ ions; 175 ng/m³ for the total concentration of trace elements. with the main contribution (70%) of terrigenous elements Fe and Al; 700 ng/m³ for the OC concentration; 32 ng/m³ for the EC concentration; -27.9% for the isotopic composition δ^{13} C. High enrichment factors for the elements Cr, Ni, Se, Mo, Sn, Pb, Cu, Zn, As, Ag and Sb (relative to the composition of the earth's crust) were revealed, which indicates their technogenic origin. The spatial distribution of concentrations of all ions is characterized by a decrease (on average, 3.5 times) from the Norwegian Sea to the Chukchi Sea. The spatial distribution of trace element concentrations was divided into 3 groups with maxima over the Norwegian or Barents or Kara Seas and a minimum over the Chukchi Sea. The characteristics of carbon-containing aerosol also show a trend of change in an easterly direction: a decrease in OC and EC concentrations and a heavier isotopic composition of carbon.

Keywords: Arctic Ocean, atmospheric aerosol, ions, trace elements, organic and elemental carbon, carbon isotope composition