ТОПЧАЯ Виктория Юрьевна

ПОТОКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ АТМОСФЕРНЫХ ВЫПАДЕНИЙ В БЕРЕГОВОЙ ЗОНЕ РОССИЙСКОГО СЕКТОРА ЮГО-ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ БАЛТИЙСКОГО МОРЯ И ИХ ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

1.6.21 – Геоэкология (географические науки) ABTOPEФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата географических наук

Работа выполнена в Атлантическом отделении Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института океанологии им. П.П. Ширшова Российской академии наук

Научный Чечко Владимир Андреевич, кандидат геологоруководитель: минералогических наук, ведущий научный сотрудник

лаборатории прибрежных систем, Атлантическое отделение

Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН

Официальные **Белкина Наталья Александровна**, доктор географических оппоненты: наук, доцент, ведущий научный сотрудник, Институт водных

проблем Севера, обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра "Карельский научный центр Российской академии наук" (ИВПС КарНЦ

PAH)

Таловская Анна Валерьевна, доктор геологоминералогических Инженерная наук, доцент, школа Отделение геологии природных ресурсов ФГАОУ ВО "Национальный исследовательский Томский

политехнический университет"

Ведущая Российский государственный педагогический университет им.

организация: А.И. Герцена

Защита состоится 09 ноября 2023 г. в 14.00 на заседании диссертационного совета 24.2.273.01 при ФГАОУ ВО «Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта» по адресу: 236022, г. Калининград, ул. Чернышевского, д. 56, ауд. 22, e-mail: tikuznetsova@kantiana.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Балтийского федерального университета им. И. Канта (г. Калининград, ул. Университетская, д. 2). Электронные версии диссертации и автореферата размещены на официальном сайте ФГАОУ ВО «Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта»: https://kantiana.ru/postgraduate/dis-list/topchaya-viktoriya-yurevna/

Автореферат 1	разослан	«	»	2023 г
η το τοροφοραί	pasochan	··	<u> </u>	2023 1

Ученый секретарь диссертационного совета

Т.Ю. Кузнецова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Потоки гетерогенных атмосферных выпадений пелитовой и нанопелитовой размерности участвуют в процессе седиментации, влияют на качество воздуха и состояние береговых экосистем. В аридных и гумидных областях атмосферные вещества имеют важное, часто определяющее значение, а в арктических районах выступают единственными источниками седиментации. Однако сведений об атмосферных выпадениях для исследуемого района мало. Известны лишь данные о количестве атмосферного вещества как источника осадочного материала для Балтийского моря в целом – 3,6 млн. т/год (Стрюк, 1994), а также для граничащей с районом исследования акватории Гданьского залива – 930 тыс. т/год (Trimonis, Stryuk, 2002), и 48 тыс. т/год (Блажчишин, 1984). Для береговой зоны российского сектора юговосточной части Балтийского моря до настоящего времени не определена роль атмосферного осадочного вещества как одного из важнейших источников прибрежного осадконакопления.

Ежегодный мониторинг загрязнения атмосферного воздуха в регионе в основном ориентирован на определение общего выброса стационарными источниками твердых веществ (пыль) без детального изучения их состава, а также газообразных и жидких веществ (диоксид серы, оксид азота, углеводороды и др.). При этом опубликованных данных региональных исследований, направленных на определение концентраций токсичных тяжелых металлов в воздухе и в потоках атмосферных выпадений явно недостаточно. Для более полной геоэкологической оценки помимо локальных источников выброса загрязнений, необходимо учитывать вклад трансграничного атмосферного переноса поставку загрязняющих веществ в регион. По определению ВОЗ и в соответствии с ГОСТ 17.4.1.02-83, ГОСТ Р 56165-2019 свинец и кадмий относятся к самым опасным, канцерогенным тяжелым металлам. В европейской программе мониторинга и оценки дальнего атмосферного переноса загрязняющих веществ (ЕМЕР) они также причислены к первому классу приоритетных загрязнителей. В этой связи наиболее актуально прямое количественное определение вертикальных потоков гетерогенных атмосферных выпадений, в том числе токсичных Pb и Cd и др., поступающих в береговую зону российского сектора ЮВБ на единицу площади в единицу времени (мг см $^{-2}$ сут $^{-1}$, г м $^{-2}$ год $^{-1}$).

Цель исследования – выявить особенности поступления, количественного распределения, вещественного и элементного состава атмосферных выпадений в береговой зоне российского сектора ЮВБ и оценить их геоэкологическое значение.

Задачи исследования:

- 1. Изучить количественный, вещественный и размерный состав атмосферных выпадений в береговой зоне российского сектора ЮВБ.
- 2. Оценить соотношение компонент атмосферных выпадений и их вертикальные потоки.
- 3. Выявить закономерности пространственно-временной изменчивости (среднегодовой, среднесезонной) величины и вещественного состава гетерогенных атмосферных выпадений и временные вариации их геоэкологического влияния.
- 4. Изучить элементный состав атмосферных выпадений в дождевых осадках и в снежном покрове и выявить их источники поступления.
- 5. Оценить вертикальные потоки и геоэкологическое значение приоритетных тяжелых металлов (Pb, Cd).
- 6. Определить вклад локальных и удаленных источников в поставке Рb и Cd и проанализировать среднестатистические показатели их атмосферного переноса в исследуемый регион по 14-летним данным.

Объект исследования. Нерастворимые (твердые) атмосферные выпадения в береговой зоне российского сектора юго-восточной части Балтийского моря.

Предмет исследования. Состав, закономерности пространственновременной изменчивости и процессы переноса и осаждения атмосферных выпадений и сопутствующих им тяжелых металлов.

Научная новизна. Настоящая работа — первое комплексное исследование, объединяющее натурное, аналитическое и модельно-статистическое изучение гетерогенных атмосферных выпадений в береговой зоне российского сектора ЮВБ. Впервые за многолетний период (2006—2019 гг.) были отобраны и изучены (по апробированным и единым методикам) пробы атмосферных выпадений в сухую погоду, в дождевых осадках и в снежном покрове, что позволило точнее дифференцировать природные и антропогенные факторы, определяющие формирование их вертикальных потоков. Для исследуемого региона впервые выявлена гетерогенность атмосферных выпадений как совокупность биогенных,

литогенных и антропогенных частиц, а также определено соотношение компонент вещественного состава атмосферных выпадений. Выявлена пространственно-временная изменчивость величины и состава атмосферных выпадений. Определен элементный состав дождевых и снежных выпадений, дана оценка их количественных характеристик, а также отмечены основные тенденции сезонной и межгодовой изменчивости. Впервые для региона исследования выполнен расчет и сопоставление значений потоков Pb и Cd по натурным и рассчитанным по базе EMEP (https://www.ceip.at) данным.

Основные защищаемые положения:

- 1. Величина многолетних потоков гетерогенных атмосферных выпадений в береговой зоне российского сектора ЮВБ составляет в среднем 13 г м⁻² год⁻¹, что в 5 раз выше чем в Гданьском заливе. Наибольшее их количество поступает в теплый период года в результате сухого осаждения и с атмосферными осадками, а наименьшее накапливается в зимний период в снежном покрове.
- 2. Состав выпадений характеризуется сезонной изменчивостью. Весной и летом преобладают литогенные и биогенные частицы, осенью и зимой антропогенные. Антропогенный поток Cu, Zn, As, Cd, Pb и Bi обусловлен их вымыванием атмосферными осадками, а поток редкоземельных элементов их включенностью в обменные процессы литогенеза. Геоэкологическое значение атмосферных выпадений имеет временные вариации.
- 3. Ведущая роль в формировании потоков антропогенных свинца и кадмия принадлежит трансграничному атмосферному переносу из удаленных источников. Наибольший вклад в загрязнение атмосферного воздуха и береговых экосистем Калининградской области вносит поступление свинца, а геоэкологическое значение эмиссии кадмия в этих процессах не существенно.

Фактический материал и личный вклад автора. В основу работы положены материалы, собранные в период с 2006 по 2019 гг. на 8 станциях в районе исследования. Всего отобрано 274 пробы атмосферных выпадений всех типов (в сухую погоду, с дождевыми осадками и в снежном покрове). Основные результаты и выводы соискателем получены самостоятельно. Сбор материала, лабораторные исследования (вакуумная ультрафильтрация, оптическая и сканирующая электронная микроскопия) и камеральная обработка аналитического материала также выполнены автором. Соискатель была

руководителем гранта РФФИ (проект №19-45-393007) по теме диссертационного исследования.

Достоверность результатов обеспечивается большим объемом фактического материала, полученного с использованием апробированных методик. Камеральная обработка материала проведена по единой методике с использованием сертифицированного оборудования, а также международных стандартных образцов для оценки качества химических анализов. Расчет обратных траекторий поступления воздушных масс производился в Программе HYSPLIT, доступной на вебсайте (www.arl.noaa.gov/ready.html) с использованием данных ре-анализа метеорологических элементов NCEP/NCAR, разработанной Лабораторией воздушных ресурсов Американской национальной администрации по исследованию океана и атмосферы (NOAA).

Практическое значение работы. Проведенные в работе оценки вертикальных потоков гетерогенных атмосферных выпадений являются основой для прямых расчетов поступления осадочного вещества и сопутствующих загрязнений на поверхность ландшафтов Калининградской области. Полученные натурные данные могут быть использованы как калибровочные данные для моделей эолового переноса. Практическое значение работы определяется возможностью применения полученных результатов природоохранными службами при планировании и проведении мониторинговых работ с целью анализа экологического состояния Калининградской области.

Соответствие паспорту специальности. Исследование соответствует паспорту специальности 1.6.21 «Геоэкология» (географические науки) по пункту 1. Изучение состава, строения, свойств, процессов, физических и геохимических полей геосфер Земли как среды обитания человека и других организмов.

Апробация работы. Результаты исследования были представлены на конференциях: Международной береговой конференции «Проблемы управления и устойчивого развития прибрежной зоны моря», Геленджик, 2007 г., Калининград, 2022 г.; Международной научной конференции (Школе) по морской геологии, Москва, 2007, 2009, 2011, 2013, 2015, 2019, 2022 гг.; Всероссийской конференции «Развитие системы мониторинга состава атмосферы (РСМСА)», Москва, 2007 г.; US/EU-Baltic International Symposium, Tallinn, 2008 г.; Международной конференции «Создание и использование искусственных земельных участков на берегах и акватории водоемов», Новосибирск, 2009 г.;

Конференции «Аэрозоли Сибири», Томск, 2010, 2011 гг.; International Conference on Dynamics of Coastal zone of non-tidal Seas, Baltiysk, 2010 г.; International Conference of Young Scientists «Land-Ocean-Atmosphere interactions in changing world», Baltiysk, 2011 г.; ECSA International Symposium «Research&management of transitional water», Klaipeda, 2012 г.; Международной конференции «Экология, экономика, информатика», Ростов-на-Дону, 2013 г.; Международной научно-практической конференции «Мониторинг окружающей среды», Брест, 2013, 2019 гг.; Байкальской международной научно-практической конференции «Снежный покров, атмосферные осадки, аэрозоли: химия и климат», Иркутск, 2020 г.; Международной научно-практической конференции «Современные проблемы гидрометеорологии и мониторинга окружающей среды на пространстве СНГ», Санкт-Петербург, 2020 г.; Береговой конференции «Натурные и теоретические исследования – в практику берегопользования», Калининград, 2022 г.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 32 научные статьи, из которых 7 - в изданиях, входящих в перечень рекомендованных ВАК РФ, 4 - в изданиях, входящих в системы цитирования Scopus и Web of Science и 21 в научных сборниках и материалах конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав и заключения, списка литературы (202 наименования, из которых 56 – зарубежные источники). Объем работы составляет 146 страниц, содержит 14 таблиц, 49 рисунков.

Благодарности. Автор искренне благодарна научному руководителю к.г.-м.н. В.А. Чечко за всестороннюю помощь в работе и поддержку, ценные советы и замечания; д.г.-м.н. Е.В. Краснову — за консультации и ценные замечания; к.г.-м.н. В.П. Шевченко за помощь в исследовании и возможность проведения электронно-микроскопического анализа; к.г.-м.н. Д.П. Стародымовой за проведение химических анализов. Отдельная благодарность Ю.В. Новиковой за таксономическую идентификацию видов и групп фитопланктона; д.г.н. А.А. Виноградовой и к.г.н. Е.И. Котовой за совместную работу; К.В. Карманову за выполнение картографических работ; Ф.А. Протопопову за поддержку и стимулирование в работе.

На разных этапах, исследования проводились при финансовой поддержке РФФИ (проекты №19-45-393007 — руководитель и №10-05-90710, №11-05-90758, №14-35-50665, №15-35-51206 — исполнитель).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Обоснована актуальность исследований, сформулированы цель и задачи, научная новизна и практическая значимость работы, приведены сведения о структуре и объеме диссертации, научной новизне и защищаемых положениях.

Глава 1. Описаны физико-географические, климатические и метеорологические условия береговой зоны российского сектора ЮВБ, представлена краткая информация о загрязнении атмосферного воздуха в регионе.

Глава 2. Материалы и методы исследования

2.1. Материалы. С 2006 по 2019 гг. на 8 станциях (рис. 2.1) отобрано 274 пробы атмосферных выпадений, из них - 72 пробы нерастворимых выпадений в сухую погоду, 162 пробы дождевых осадков и 40 проб снежного покрова.

Объем отдельных видов лабораторных исследований: количественные показатели — 710 определений; вещественный и размерный состав — 545 определений; макроэлементный состав более 300 частиц (минеральных и сфер сгорания); элементный состав — 88 проб (дождевых осадков и снега).

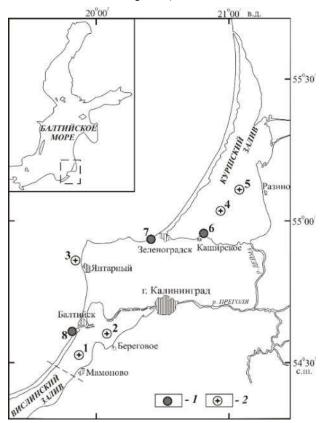


Рисунок 2.1 — Схема района исследования. I — точки отбора дождевых осадков; 2 — точки отбора атмосферных выпадений в сухую погоду и в снежном покрове.

2.2. Методы сбора нерастворимых атмосферных выпадений

2.2.1.—2.2.3. Сбор атмосферных выпадений в сухую погоду, с дождевыми осадками и в снежном покрове. Гетерогенные атмосферные выпадения в сухую погоду собирались с использованием плавающей ловушки (Чечко, Курченко, 2008). Сбор дождевых осадков производился мобильными установками (Чечко, Курченко, 2009). Сбор снежного покрова, производился по методикам, принятым в практике изучения аэрозолей Арктики (Шевченко, 2006).

2.3. Лабораторные методы

- 2.3.1. Вакуумная ультрафильтрация. Выделение нерастворимых выпадений из полученных проб осуществлялось методом ультрафильтрации.
- 2.3.2. Оптическая микроскопия. Размерный состав твердой компоненты атмосферных выпадений, выделенной на фильтры, определялся автором на микроскопе МИН-8 при увеличении 480х.
- 2.3.3. Сканирующая электронная микроскопия. Определения выполнены автором совместно с В.А. Карловым на микроскопе JSM-U3 (Jeol, Japan) с ускоряющим напряжением в 25 кВ, рабочим вакуумом 5х10⁻⁵ мм рт. ст. и увеличением от 100х до 10000х и на микроскопе Vega 3 SEM (TESCAN) с энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором химического состава INCA Energy (Oxford Instruments Analytical) в ИОРАН г. Москва.
- 2.3.4. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) и атомно-абсорбционная спектрофотометрия. ИСП-МС анализ выполнен Д.П. Стародымовой на квадрупольном спектрометре Agilent 7500 в ИОРАН г. Москва. ААС на спектрофотометре «Квант-2А», также в ИОРАН под руководством В.В. Гордеева.
- 2.3.5. Оценка роли различных источников в формировании элементного состава дождевых осадков и снежного покрова. Роль источников оценена путем расчета их коэффициентов обогащения (KO) относительно состава верхней части континентальной земной коры по формуле (2.1): $KO = \frac{(9\pi/Ga) \text{ проба}}{(9\pi/Ga) \text{ земная кора}}$, где $(9\pi/Ga)$ проба отношение содержаний элемента и галлия в пробе, $(9\pi/Ga)$ земная кора отношение содержаний элемента и галлия в континентальной земной коре (Rudnick, Gao, 2003). Для оценки влияния источников на состав и распределение редкоземельных элементов (РЗЭ) в дождевых осадках и снежном покрове, данные об их содержании были нормированы по хондриту (Воупton, 1984). В нормированных образцах РЗЭ рассчитаны значения европиевой аномалии путем

интерполяции нормированных содержаний соседних РЗЭ (Sm и Gd). Рассчитаны основные статистические показатели и параметрический коэффициент корреляции Пирсона с последующей кластеризацией элементов по степени их корреляционной связи. Сила корреляционной взаимосвязи оценивалась при использовании вербально-числовой шкалы Харрингтона.

2.4. Методы определения обратных траекторий поступления воздушных масс и сопутствующих антропогенных примесей

- 2.4.1. Расчет и построение обратных траекторий поступления воздушных масс. Обратные траектории воздушных масс рассчитаны и построены автором с использованием модели HYSPLIT для точки (55°с.ш.; 21°в.д.) для центральных месяцев сезонов за 2006-2019 гг., а также отдельно для дат отбора проб с высоким и низким содержанием Pb и Cd. На сетке (1°×1°) для каждой ячейки с координатами (ij) были рассчитаны значения функции потенциальных источников Z_{ij} по методике (Виноградова, 2014).
- 2.4.2. Расчет содержания токсичных Pb и Cd в приземном слое атмосферы и их потоков в исследуемой береговой зоне. Данные об эмиссиях Pb и Cd в атмосферу с территории Европы выбирались из базы EMEP (https://www.ceip.at). Концентрация Pb и Cd в приземном воздухе для ячейки с координатами (ij), рассчитана по формуле (2.2): $C_{ij} = (1-\alpha)$ Q_{ij} Z_{ij} , где Q_{ij} мощность эмиссии с территории ячейки (ij) в единицу времени; α доля примеси, оседающая на землю вблизи источника ($\alpha = 0,1-0,2$). Потоки Pb и Cd из атмосферы на единицу площади по формуле (2.3): $F = C \times K \times T$, где C концентрация Pb и Cd в приземном воздухе; K скорости осаждения примеси; T длительность периода.

Глава 3. Количественный, вещественный и элементный состав атмосферных выпадений

- **3.1. Количественный состав.** Дана оценка количественным показателям всех типов гетерогенных атмосферных выпадений.
- 3.1.1. Концентрация и потоки гетерогенных атмосферных выпадений и их пространственно-временное распределение. За период 2008—2019 гг. содержание нерастворимых атмосферных выпадений в дождевых осадках, изменялось в диапазоне от 1,2 до 10,4 мг/л, и составило в среднем, 5,1 мг/л (по 486 определениям). Значительных межгодовых колебаний их концентраций в дождевых осадках не выявлено, однако отмечены существенные сезонные изменения (рис. 3.1).

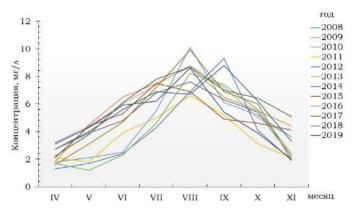


Рисунок 3.1 – Сезонная изменчивость содержания нерастворимых атмосферных выпадений в дождевых осадках.

Концентрация атмосферных выпадений в снежном покрове варьировала от 2,3 до 12,7 мг/л, в среднем для всего периода исследований (2006–2019 гг.) – 6,7 мг/л по 80 определениям. В снеге Куршского залива их концентрация в среднем составляла 8,0 мг/л, при колебаниях от 5,3 до 11,5 мг/л, а в Калининградском заливе она не превышала 6,0 мг/л, при диапазоне значений от 4,1 до 9,1 мг/л.

Наибольшие значения потоков, в среднем 66,5 мг м⁻² сут⁻¹ по 144 определениям при колебаниях от 4,0 до 291,2 мг м⁻² сут⁻¹, типичны для сухого осаждения в теплый период года. Для зимнего сезона характерны невысокие значения потоков, в среднем 2,7 мг м⁻² сут⁻¹ при колебаниях от 1,0 до 5,9 мг м⁻² сут⁻¹. Значения потоков с дождевыми осадками, составили в среднем 37,3 мг м⁻² сут⁻¹ при колебаниях от 5,8 до 121,2 мг м⁻² сут⁻¹. Величина вертикального потока для всех типов атмосферных выпадений составила, в среднем 36 мг м⁻² сут⁻¹, или 13 г м⁻² год⁻¹. Это примерно в 5 раз выше среднего значения потока, полученного А.И. Блажчишиным (1984) для всего Гданьского бассейна – 2,6 г м⁻² год⁻¹, и более чем в 20 раз выше значения для Арктики – 0,6 г м⁻² год⁻¹ (Шевченко, 2006). Основное количество нерастворимых атмосферных выпадений поступает в теплый период года. В пространственном распределении величин потоков определенной закономерности не выявлено, можно лишь отметить, что относительно не высокие их значения чаще всего наблюдались на побережье Калининградского п-ова.

3.2. Вещественный и размерный состав атмосферных выпадений и их пространственное распределение

3.2.1.—3.2.3. В сухую погоду, в дождевых осадках и в снежном покрове. В составе нерастворимых атмосферных выпадений в сухую погоду преобладают биогенные (споры и пыльца, растительные волокна и др.) и литогенные частицы

размером 5–30 мкм. Антропогенная составляющая практически отсутствует и представлена редкими сгустками сажи. Биогенная, литогенная и антропогенная компоненты атмосферных выпадений в пробах с Калининградского залива имеют процентное соотношение 90:5:5; с Куршского залива – 80:15:5; а с побережья Калининградского п-ова – 40:50:10.

В пространственной изменчивости соотношения компонент вещественного состава атмосферных выпадений в сухую погоду выявлено их сходство над акваториями Калининградского и Куршского заливов (рис. 3.3), а на побережье Калининградского п-ова соотношение компонент существенно отличается.

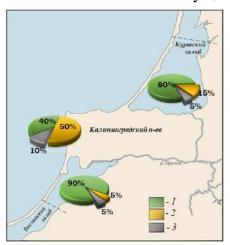


Рисунок 3.3 – Пространственная изменчивость соотношения компонент атмосферных выпадений в сухую погоду в береговой зоне:

1 – биогенная; 2 – литогенная; 3 – антропогенная.

В составе атмосферных выпадений в дождевых осадках выявлена сезонная изменчивость. Для весенне-летнего периода соотношение естественной и антропогенной компоненты составляет 80:20 (рис. 3.4). Весной доминируют биогенные частицы. В летний период увеличивается количество минеральных частиц алевритовой размерности (10–50 мкм).

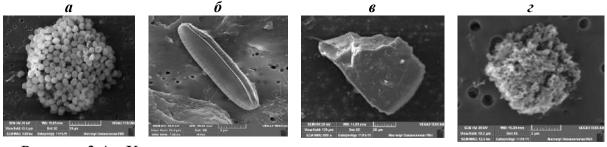


Рисунок 3.4 — Характерные для весенне-летнего периода твердые частицы в дождевых осадках: a — скопление пыльцы; δ — диатомовая водоросль порядка Pennales; ϵ — минеральная частица; ϵ — микрослепок сажи.

В осенний период соотношение естественной и антропогенной компонент составляет 40:60. В осенние месяцы в составе доминирующей антропогенной компоненты выявлены пористые частицы пепла размером 20–100 мкм и значительное количество сажи в виде гладких сфер сгорания (2–8 мкм) различного элементного состава (рис. 3.5). В дождевых выпадениях пространственные различия их вещественного состава незначительны.

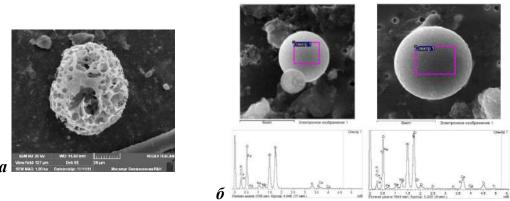


Рисунок 3.5 – Антропогенная компонента осенних дождей: a – пористый пепел; δ – сферы сгорания различного элементного состава.

Подавляющее большинство частиц снежного покрова имеют пелитовую размерность (<10 мкм). В составе атмосферных выпадений в снеге для всей береговой зоны доминирует антропогенная компонента — пористые частицы пеплов, сажа, в том числе в виде гладких сфер сгорания с преобладанием Ті в элементном составе (рис. 3.6). Биогенный материал снежного покрова отличается большим разнообразием солоноватоводных (Melosira arctica Dickie, Nitzschia frigida Grunow и др.), пресноводных (Cocconeis sp., Asterionella formosa Hassall, Stephanodiscus hantzschii Grun., Aulacoseira sp. Anomoeoneis sphaerophora E.Pfitzer, Navicula sp.) и морских планктонных диатомовых микроводорослей (рода Thalassiosira). В меньшем количестве присутствуют минеральные частицы алевритовой размерности (10–100 мкм).

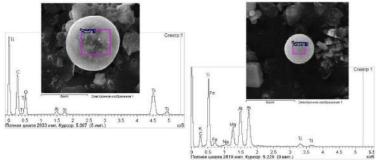


Рисунок 3.6 – Элементный состав сажи в виде гладких сфер сгорания в снежном покрове.

Литогенная компонента выпадений в снежном покрове представлена комплексом минералов (рис. 3.7) – кремнезем (кварц), силикаты и алюмосиликаты (циркон, гранаты, пироксены, гидрослюды (глауконит), полевые шпаты (плагиоклаз)).

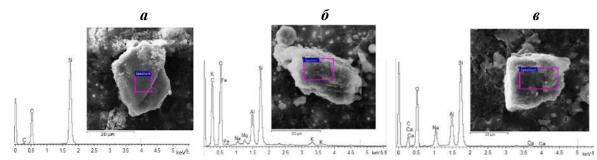


Рисунок 3.7 — Наиболее распространенные литогенные компоненты в снегу: a — кварц; δ — глауконит; ϵ — плагиоклаз.

Для пространственного распределения соотношения компонент атмосферных выпадений в снежном покрове береговой зоны характерной особенностью является повышенные значения антропогенной компоненты и невысокие содержания биогенных частиц, наименьшее количество которых (5%) определено на побережье Калининградского п-ова (рис. 3.8).

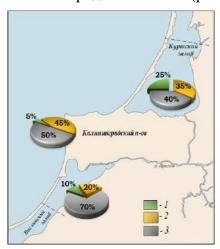


Рисунок 3.8 – Пространственная изменчивость соотношения компонент атмосферных выпадений в снежном покрове береговой зоны:

1 – биогенная; 2 – литогенная; 3 – антропогенная.

3.3. Элементный состав атмосферных выпадений

3.3.1.—3.3.2. В дождевых осадках и в снежном покрове. Наибольшие среднегодовые значения Li, Be, Sc, Mn, Ni, Cu, Zn, Sr, Mo, Cs выявлены в дождевых осадках на Балтийской косе в 2017 году, а Al, Ti, V, Cr, Co, Ga, As, Rb, Cd, Ba, Tl, Pb, Bi — на Калининградском п-ове. Однако, в 2019 году среднегодовые

значения уже всех элементов (за исключением Rb и Tl) были выше на Балтийской косе.

Для элементного состава нерастворимых выпадений в дождевых осадках характерно обогащение антропогенными (KO>10) Cu, Zn, As, Mo, Cd, Pb, Bi и обеднение элементами, в том числе и литогенными Al, Sc (KO<1), по отношению к составу земной корой (рис 3.9).

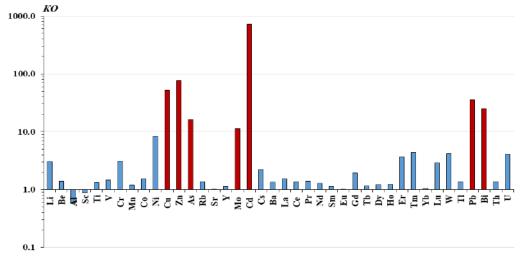


Рисунок 3.9 — Средние значения коэффициентов обогащения элементами нерастворимой фракции дождевых осадков (красным цветом выделены элементы преимущественно антропогенного происхождения).

В составе и распределении редкоземельных элементов (РЗЭ) выявлено их высокое обогащение легкими лантаноидами (La-Eu) по отношению к тяжелым (Gd-Lu) с отрицательной аномалией европия (рис. 3.10), что указывает на отсутствие антропогенного влияние на состав и распределение РЗЭ в дожде.



Рисунок 3.10 – Нормализованный по хондриту состав РЗЭ в нерастворимой фракции дождя.

При статистическом анализе элементного состава атмосферных выпадений в дождевых осадках выделено два кластера элементов: 1). Терригенный источник (локальный перенос): La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy (r_{xy} от 0,86 до 0,98) и Yb и Th, Ga,

Ва, Y, Co, Al, Ве и Li ($r_{xy} > 0.74$); 2). Антропогенные источники (дальний и локальный перенос): Cd, Zn, As, Mo, Pb и Bi ($r_{xy} = 0.96$), теплоэнергетика (Mo, As, Bi), автотранспорт (Pb, Cd, Zn, Bi) (Касимов, 2018), сельскохозяйственная деятельность, а именно выветривание удобрений (Янин, 2004): фосфорсодержащих (Zn, As, Pb, Cd), калийных (прежде всего, Mo) и азотных (As, Cd, Mo, Pb).

В снежном покрове наибольшие среднегодовые значения Co, As, Sr, Zr, Pb, Ba, Mn, Ni были выявлены в 2014, а Be, Tl, Li, Rb, Nb, Mo, Ag, Cs, Al, Sc, Ti, V, Cr, Ga, Ge, Bi – в 2017 году. Высокая концентрация Cd (96,39 мкг/г) и Cu (277,30 мкг/г) зафиксирована в 2018 г., а минимальное их значение Cd (5,45 мкг/г) и Cu (64,22 мкг/г) – в 2016 году.

В среднегодовых значениях коэффициента обогащения ярко выражено обогащение (KO>10) нерастворимых выпадений в снежном покрове тяжелыми металлами As, Cd, Pb, Cu, Zn, и Ві преимущественно от антропогенных источников. Значительное обеднение твердой фазы снега литогенными элементами Al, Sc, (KO в среднем 0,4) и Ті (KO в среднем 0,6) происходит в результате разбавления его состава биогенным материалом (рис. 3.11).

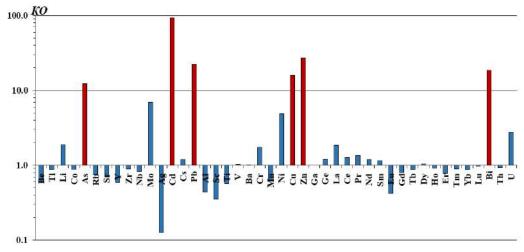


Рисунок 3.11 — Средние значения коэффициентов обогащения элементами нерастворимой фракции снега береговой зоны (красным цветом выделены элементы преимущественно антропогенного происхождения).

В составе и распределении РЗЭ в снеге также выявлено высокое обогащение легкими лантаноидами (La-Eu) по отношению к тяжелым (Gd-Lu) с отрицательной европиевой аномалией, что свидетельствует об их естественном происхождении (рис. 3.12).



Рисунок 3.12 — Нормализованный по хондриту РЗЭ в нерастворимой фракции снега.

Установлена взаимозависимость разной значимости между элементами, которые разделены на кластеры: 1). Терригенный источник (локальный перенос): РЗЭ и Y, Cr, Be, Tl, Li, Al, Sc ($r_{xy}>0.9$); 2). Антропогенный источник, котельные частного сектора (локальный перенос): Рb, Ni и Zn ($r_{xy}=0.77$); 3). Терригенный и антропогенный источники (дальний атмосферный перенос): литогенные элементы связанных с дальним переносом вещества, так как переносятся преимущественно с частицами пелитовой размерности Ga, Rb, Nb, V (r_{xy} от 0,76 до 0,81) и антропогенные Bi, Pb и Cu (r_{xy} от 0,36 до 0,68). Взаимосвязь элементов, выделенных в кластеры, объясняется как сходством их геохимических параметров, так и совокупностью их происхождения или общностью механизмов денудации.

Глава 4. Источники поступления тяжелых металлов и их вклад в загрязнение региона

4.1. Оценка атмосферного загрязнения токсичными Рb и Сd

Потоки Рb и Сd вычислялись на основании натурных данных об их содержании в нерастворимых выпадениях в дождевых осадках и в снежном покрове. Для сравнения потоки Рb и Сd также были рассчитаны с использованием базы EMEP и модели HYSPLIT.

Натурные данные. Анализ среднесезонной изменчивости содержания нерастворимых форм Рb и Сd в дождевых осадках и в снежном покрове выявил, что наибольшее их количество поступает с дождевыми осадками в летний период года. Для летних проб дождевых осадков с наименьшими и наибольшими концентрациями Рb и Сd были рассчитаны 5-суточные обратные траектории поступления воздушных масс с использованием программы HYSPLIT (рис. 4.1 и рис. 4.2).

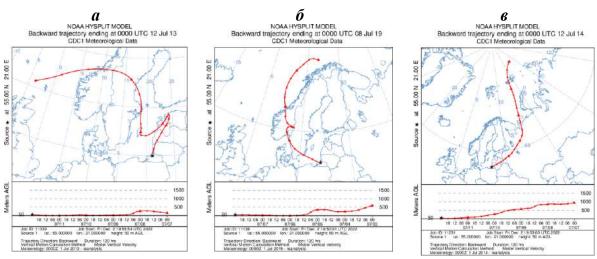


Рисунок 4.1. — Обратные траектории переноса воздушных масс в точку отбора проб дождевых осадков с наименьшими концентрациями Pb (δ , ϵ) и Cd (ϵ).

В периоды выпадения дождевых осадков с наименьшими концентрациями Рb и Cd, воздушные массы в основном поступали с северо-запада и северовостока, а с высокими концентрациями Рb и Cd, преобладал западный и юго-западный перенос воздушных масс, т.е., они проходили над промышленно развитыми странами Западной Европы.

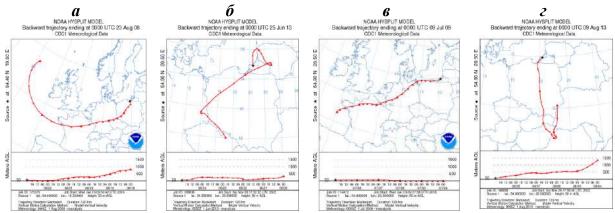


Рисунок 4.2. — Обратные траектории переноса воздушных масс в точку отбора проб дождевых осадков с высокими концентрациями Pb (a, δ) и Cd (e, ϵ) .

Наиболее высокие значения потоков Pb и Cd выявлены в летний период, а наиболее низкие — в зимний. То есть, отмечается более эффективное выведение этих токсичных тяжелых металлов из атмосферы с дождевыми осадками. Среднегодовой поток в береговую зону российского сектора ЮВБ для Pb составляет 3,9 кг км $^{-2}$ год $^{-1}$, и для Cd - 0,02 кг км $^{-2}$ год $^{-1}$.

Рассчитанные по базе EMEP данные. Наибольшая концентрация Pb и Cd в приземном слое воздуха над Калининградской областью отмечается в зимний период. Вклад трансграничного переноса Pb и Cd (среднегодовая концентрация

 $Pb-788\ Hr\ M^{-3},\ Cd-64\ Hr\ M^{-3})\ B$ загрязнение атмосферного воздуха значительно превышает выбросы локальных источников ($Pb-23\ Hr\ M^{-3},\ Cd-2\ Hr\ M^{-3}$). На основании воздействия на природные объекты и человека, официально установлены предельно допустимые концентрации (ПДК) для тяжелых металлов в разных средах, так ПДК Pb и Cd в атмосферном воздухе составляет $300\ Hr\ M^{-3}$ (Экологич. энц. словарь, 2002). Концентрация в приземном воздухе над регионом Pb значимо превышает ПДК, а содержание Cd находится в пределах нормы.

В значениях потоков Pb и Cd по сравнению с их концентрацией в атмосфере наблюдается иная сезонная зависимость. Наибольшие значения трансграничного и локального потоков Pb и Cd отмечаются в летний период. Среднегодовой общий (трансграничный + локальный) поток для Pb составляет 3,5 кг км⁻² год⁻¹ и для Cd – 0,03 кг км⁻² год⁻¹. Вклад трансграничного переноса Pb и Cd в загрязнение Калининградской области в 24 раза превышает влияние местных источников.

Сопоставление натурных и рассчитанных по базе ЕМЕР данных. При сравнении значений потоков Pb и Cd по натурным и расчетным данным, выявлено их сезонное сходство. Полученные натурные данные о межсезонных потоках вполне согласуются с их расчетными величинами. Сопоставление значения среднегодового общего (трансграничный + локальный) потока Рb, составляющего 3.5 кг км^{-2} год⁻¹ (расчетные данные), со среднегодовым его потоком 3.9 кг км^{-2} год-1 (натурные данные), выявило превышение величины потока рассчитанного по натурным данным на 12%, относительно его значения, рассчитанного по базе ЕМЕР. Величина потока Рь, по натурным и расчетным данным, существенно превышает его фоновые показатели (1,86 кг км⁻² год⁻¹ Рb) установленные для всего северо-западного региона России (Ивлев, 2015). Значения потока Cd в регионе по натурным $(0.02 \text{ кг км}^{-2} \text{ год}^{-1} \text{ Cd})$ и расчетным по базе ЕМЕР данным (0,03 кг км⁻² год⁻¹ Cd) намного меньше его фоновых показателей (0,12 кг км⁻² год⁻¹ Cd) принятых для всей территории России (Ивлев, 2015).

4.2. Перенос воздушных масс и сопутствующих антропогенных тяжелых металлов. Проанализированы многолетние и сезонные особенности процессов дальнего переноса воздушных масс и сопутствующих им тяжелых металлов к региону исследования. Для оценки влияния атмосферного переноса и различных источников на загрязнение региона исследования наиболее репрезентативны значения пространственного распределения функции

чувствительности региона к потенциальным источникам эмиссий тяжелых металлов (рис. 4.3).

В зимний период интенсивный перенос тяжелых металлов к региону исследования происходит с обширных территорий, площадью порядка 2 млн. км², в том числе с запада РФ и скандинавских стран. Весной отмечена низкая эффективность переноса загрязнений. В летний период поля распределения значения функции потенциальных источников резко сжимаются вокруг региона, до площади порядка 422 тыс. км², и эффективное загрязнение Калининградской области происходит за счет эмиссий тяжелый металлов с ближних европейских территорий. В осенний период вновь происходит расширение области эффективных потенциальных источников, до площади порядка 665 тыс. км², перенос Рb и Сd происходит с большей территории Европы, но скорость осаждения их в регионе исследования при этом уменьшается.

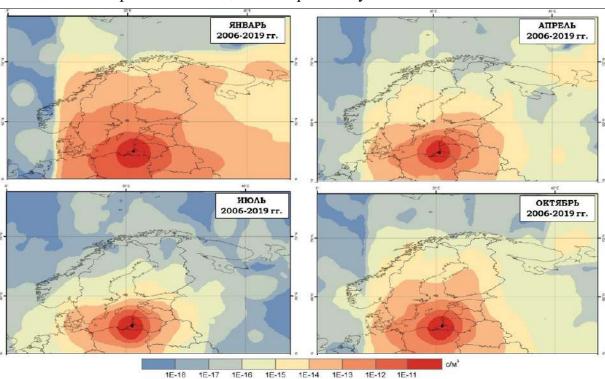


Рисунок 4.3 — Карты пространственного распределения функции чувствительности региона к потенциальным источникам эмиссий тяжелых металлов для разных сезонов 2006–2019 гг.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании комплексного изучения потоков гетерогенных атмосферных выпадений в береговой зоне российского сектора ЮВБ сделаны следующие выводы:

- 1. По многолетним (2006–2019 гг.) данным величина потока атмосферных выпадений в береговой зоне российского сектора ЮВБ составила, в среднем, 13 г м⁻² год⁻¹, что в 5 раз выше чем в Гданьском заливе. Основное их количество поступает в теплый период года в результате сухого осаждения (в среднем 66,5 мг м⁻² сут⁻¹) и с дождевыми осадками (в среднем 37,3 мг м⁻² сут⁻¹). В зимний период поток выпадений сокращается до 2,7 мг м⁻² сут⁻¹.
- 2. Атмосферные выпадения пелитово-алевритовой размерности (1–100 мкм) в береговой зоне представлены частицами естественного и антропогенного происхождения. В дождевых осадках весенне-летнего сезона преобладают биогенные и минеральные частицы, а осеннего антропогенные. В снежном покрове доминируют антропогенные частицы. В меньшем количестве присутствуют минеральные и биогенные, с доминированием диатомовых микроводорослей. В составе частиц сухого осаждения преобладает (до 90%) естественная составляющая.
- 3. Концентрация и поток гетерогенных атмосферных выпадений характеризуются отчетливо выраженной сезонной изменчивостью и менее выраженной – межгодовой. В пространственном распределении величин потоков определенной закономерности не выявлено, можно лишь отметить, что относительно не высокие их значения чаще всего наблюдались на побережье Калининградского п-ова. Выявлено сходство вещественного состава выпадений в сухую погоду и в снеге Вислинского и Куршского заливов. Характерная особенность пространственного распределения вещественного выпадений в снеге – повышенные (для всей береговой зоны) значения антропогенной компоненты и невысокие содержания биогенных частиц, наименьшее количество которых (5%)определено побережье Калининградского п-ова. В дождевых выпадениях пространственные различия их вещественного состава незначительны.
- 4. Проанализирован широкий спектр элементного состава атмосферных выпадений в дождевых осадках и в снежном покрове, включая редкоземельные элементы. Выявлено, что формирование элементного состава снежного покрова и

дождевых осадков происходит под влиянием местных и удаленных источников. Антропогенный поток Cu, Zn, As, Cd, Pb и Bi обусловлен их вымыванием атмосферными осадками. Поток редкоземельных элементов в основном определяется их включенностью в обменные процессы литогенеза.

- 5. Среднегодовой вертикальный поток Pb (основанный на натурных данных) составляет 3,9 кг км⁻² год⁻¹ и существенно превышает его фоновые показатели (1,86 кг км⁻² год⁻¹ Pb), установленные для северо-западного региона России. Величина среднегодового вертикального потока Cd 0,02 кг км⁻² год⁻¹ не превышает фоновых значений (0,12 кг км⁻² год⁻¹), принятых для всей территории России.
- 6. Геоэкологическое значение гетерогенных атмосферных выпадений определяется их ролью в поставке в регион загрязняющих веществ (включая тяжелые металлы), поступивших в атмосферу в результате антропогеннообусловленных процессов. Основная доля антропогенных загрязняющих веществ и токсичных тяжелых металлов поступает с атмосферными выпадениями пелитовой размерности, вовлеченными в дальний (трансграничный) перенос. Геоэкологическое влияние гетерогенных атмосферных выпадений имеет временные вариации, наибольший их поток, в том числе токсичных тяжелых металлов, приходится на летний период года. Поступление антропогенных Рb и Сd за счет трансграничного атмосферного переноса из удаленных источников в 24 раза превышает эмиссии местных источников. Поступление Рb вносит наибольший вклад в загрязнение атмосферного воздуха и береговых экосистем Калининградской области, а геоэкологическое значение эмиссии Cd в этом процессе не существенно.

Основные публикации в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых Scopus/Web of Science:

- 1. Чечко В.А., **Курченко В.Ю.** (*девичья фамилия*) Изучение потоков аэрозолей с помощью плавающей ловушки // Метеорология и гидрология. 2008. № 11. С. 85–89.
- 2. **Топчая В.Ю.**, Чечко В.А., Шевченко В.П. Вещественный состав эолового материала, содержащегося в снежном покрове береговой зоны юговосточной части Балтийского моря // Оптика атмосферы и океана. 2012. Т.25. № 6. С. 518–522.

- 3. **Топчая В.Ю**., Виноградова А.А. Антропогенная нагрузка свинцом и кадмием на окружающую среду Калининградской области РФ по данным ЕМЕР// Фундаментальные исследования. 2014. № 12-7. С. 1463—1467.
- 4. **Топчая В.Ю.**, Чечко В.А. Потоки вещества из атмосферы в береговую зону юго-восточной части Балтийского моря //Успехи современного естествознания. 2018. №7. С. 194–199.
- 5. **Топчая В.Ю.**, Котова Е.И., Стародымова Д.П., Чечко В.А. Распределение, вещественный и химический состав осадочного вещества дождя, поступающего на территорию Калининградской области РФ // Успехи современного естествознания. 2020. № 1. С. 47–53.
- 6. **Топчая В.Ю.**, Котова Е.И., Чечко В.А. Вклад трансграничного атмосферного переноса тяжелых металлов в загрязнение окружающей среды Калининградской области // Успехи современного естествознания. 2021. № 9. С. 65–69.
- 7. **Топчая В.Ю.**, Чечко В.А. Формирование потоков гетерогенных атмосферных выпадений в береговой зоне юго-восточной части Балтийского моря // Успехи современного естествознания. 2023. № 2. С. 65–75.
- 8. Vinogradova A.A., Kotova E.I., **TopchayaV.Yu**. Atmospheric Transport of Heavy Metals to Regions of the North of the European Territory of Russia // Geography and Natural Resources. 2017. V. 38. № 1. pp. 78–85. doi: 10.21782/GIPR0206-1619-2017-1(108-116).
- 9. Chechko V.A., **Topchaya V.Yu.** Distribution and Composition of Aerosol Particles in Rainfall over the Coast of the Kaliningrad Oblast // Meteorology and Hydrology. 2019. V. 44. Issue 5. pp. 331–337. doi: 10.3103/S1068373919050042.
- 10. **Topchaya V.Yu.**, Kotova E.I. Composition of rainfall in the coastal zone of the Kaliningrad region of the Russian Federation (based on data from 2019) // Pure and Applied Chemistry. 2021. P. 1–6. https://doi.org/10.1515/pac-2021-0302.
- 11. **Topchaya V.Yu.**, Chechko V.A. Study of insoluble atmospheric material of the snow cover of the coastal zone of the southeastern Baltic Sea // Regional Studies in Marine Science. V. 52. 2022. P. 102399. https://doi.org/10.1016/j.rsma.2022.102399.

Топчая Виктория Юрьевна

ПОТОКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ АТМОСФЕРНЫХ ВЫПАДЕНИЙ В БЕРЕГОВОЙ ЗОНЕ РОССИЙСКОГО СЕКТОРА ЮГО-ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ БАЛТИЙСКОГО МОРЯ И ИХ ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата географических наук

Подписано в печать «07» сентября 2023 г. Формат $60\times90\ 1/16$. Усл. печ. л. 1,5 Тираж 100 экз. Заказ № 82

Отпечатано в Полиграфическом центре Балтийского федерального университета им. И. Канта 236001, г. Калининград, Гайдара, 6