

УДК 549.67:61(042)

Состав атмосферных взвесей Ботчинского государственного заповедника (Хабаровский край) по данным загрязнения снежного покрова

К. С. ГОЛОХВАСТ¹, С. В. КОСТОМАРОВ², И. В. КОСТОМАРОВА², П. А. НИКИФОРОВ¹, В. В. ЧАЙКА¹, И. В. СЕРЕДКИН³,
И. Ю. ЧЕКРЫЖОВ⁴, Т. Ю. РОМАНОВА⁴, А. А. КАРАБЦОВ⁴

¹Дальневосточный федеральный университет,
ул. Пушкинская, 37, Владивосток 690990 (Россия)

E-mail: droopy@mail.ru

² Государственный природный заповедник “Ботчинский”,
ул. Советская, 28Б, Советская Гавань, Хабаровский край 682800 (Россия)

³Тихоокеанский институт географии Дальневосточного отделения РАН,
ул. Радио, 7, Владивосток 690022 (Россия)

⁴Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения РАН,
проспект 100 лет Владивостоку, 159, Владивосток 690022 (Россия)

(Поступила 22.04.14; после доработки 02.06.14)

Аннотация

Приведены первые результаты гранулометрического исследования нано- и микрочастиц атмосферных взвесей в пробах снега, отобранных зимой 2012–2013 гг. на территории Ботчинского государственного заповедника. Показано, что снеговые пробы из пяти станций пробоотбора содержат нано- и микрочастицы соединений металлов (W, Ti, Fe, Ba, Sn, Zn, Zr, Ag, Ce, La) техногенной природы, а также повышенные концентрации водорастворимых соединений некоторых металлов (цинка). В пробах из двух станций отбора (долины рек Мульпы и Ботчи) доля частиц с размерами 1–10 мкм составляет 100 %.

Ключевые слова: взвеси, заповедник, снег, микрочастицы, W, Ti

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время становится актуальным вопрос влияния техногенных источников на заповедные территории [1–5]. Ранее мы исследовали техногенное влияние г. Биробиджана на загрязненность территории государственного заповедника Бастак, расположенного в 15 км от него [6]. В пробах снежного покрова, отобранных с территории заповедника, было установлено высокое содержание техногенных частиц (соединения Pb, Fe, Ba, шлаковых частиц и спеков).

Для изучения состава атмосферных взвесей природоохранной зоны нами выбран удаленный от крупных техногенных источников природный объект – государственный заповедник “Ботчинский”, расположенный в 120 км от г. Советская Гавань. Заповедник площадью почти 270 тыс. га создан в 1994 г. для охраны самой северной территории обитания амурского тигра, нерестилищ лососевых рыб и уникальных лесных экосистем, приурочен к северо-восточной части хребта Сихотэ-Алинь, находится в бассейне р. Ботчи (Хабаровский край). Климат характеризуется прохладным дождливым летом и морозной, ветреной и многоснежной зимой.

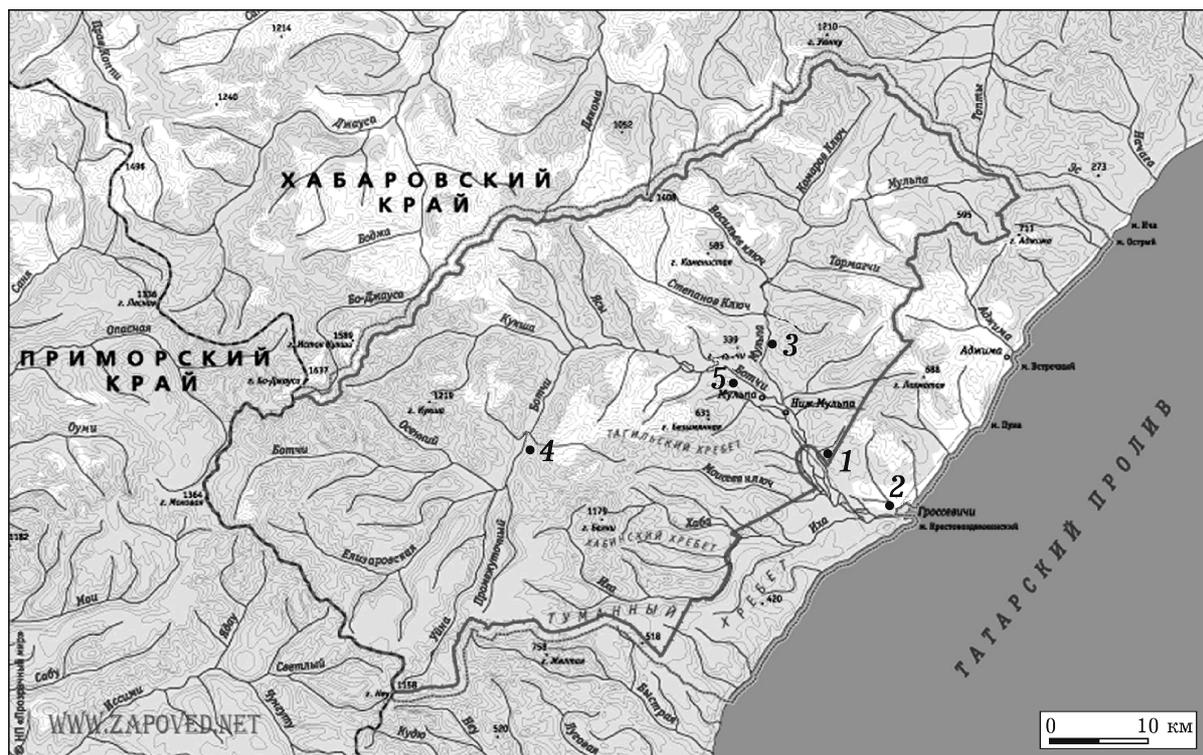


Рис. 1. Карта-схема мест отбора проб снега на территории Ботчинского заповедника (взято с сайта www.zapoved.net). Обозн. см. табл. 1.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследованы атмосферные взвеси в снежных осадках с использованием лазерной гранулометрии, масс-спектрометрии высокого разрешения и электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом. Рельеф территории заповедника “Ботчинский” горный, преобладают высоты 600–1000 м над уровнем моря, поэтому пробы снега отбирались в пяти районах, с учетом географических предпосылок (рис. 1, табл. 1).

Во избежание вторичного загрязнения антропогенными аэрозолями пробы отбирались во время снегопадов. Использовался только верхний слой (5–10 см) свежеснег с площади 1 м². Отбор ($n = 3$) проводили без использования подложки, поскольку высота слоя снега в момент отбора превышала 20 см. Для чистоты эксперимента снег помещали в стерильные контейнеры вместимостью 3 л. После полного таяния снега в контейнерах (объем растопленной пробы 390–400 мл) из каждого образца после взбалты-

ТАБЛИЦА 1

Станции отбора снеговых проб на территории Ботчинского заповедника

Точки отбора	Место отбора	Дата отбора
1	Руч. Корейский	02.02.13
2	Село Гроссевичи*	02.02.13
3	Долина р. Мulyбы, 3 км ниже устья руч. Степанова	02.02.13
4	Долина р. Ботчи, р-н кордона “Угарный”	31.01.13
5	Долина р. Ботчи, 2 км выше кордона “Большая глина”	01.01.13

*В настоящее время заброшено.

вания отбирали по 60 мл жидкости и исследовали с помощью лазерного анализатора частиц Analysette 22 NanoTec (Fritsch) [7].

Для химического анализа из каждого образца отбирали 10 мл жидкости, фильтровали (диаметр пор фильтра 0.45 мкм) и анализировали на масс-спектрометре высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой Element XR (Thermo Scientific). Измерения проводились с использованием методики ЦВ 3.18.05–2005 ФР.1.31.2005.01714.

Вещественный анализ взвесей проводили с использованием светового микроскопа Nikon SMZ1000 и сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N с энергодисперсионным спектрометром Thermo Scientific (ЭДРА). Для электронно-микроскопического исследования на образцы напыляли платину.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Пробы снега отбирались в январе-феврале 2013 г. (табл. 2, 3). Видно (см. табл. 2), что

самые мелкие по размеру частицы характерны содержатся в пробах из точек отбора № 2–4, причем пробы № 3, 4 на 100 % сложены частицами с размером менее 10 мкм. Эти же частицы обладают и самой высокой удельной поверхностью – до 36 341 см²/см³ (см. табл. 3).

В точке отбора № 2 обнаружены частицы размером 200–300 нм (см. табл. 2). Их доля невелика (2 %), но в целом, потенциально опасных частиц (1–10 мкм) в этой точке отбора немало – 20 %. По результатам электронно-микроскопического исследования с помощью ЭДРА выявлено, что они содержат Fe, Ti, Sn, Zr и W.

Как показали результаты, в остальных районах частицы размером до 10 мкм также состоят из соединений металлов (W, Ti, Fe, Ba, Sn, Zn и др.) (рис. 2, табл. 4). В большинстве проб обнаружены W- и W-Ti-содержащие частицы (рис. 3 и 4, табл. 5).

Необходимо отметить, что независимо от происхождения (техногенное или природное) частицы этих размеров могут неблагоприятно воздействовать на биоту. Известно, что

ТАБЛИЦА 2

Распределение частиц по фракциям в пробах снега из различных районов Ботчинского заповедника

Точки отбора	Диаметр, мкм			
	0.1–1	1–10	10–50	50–100
1	0.2–0.3 (2 %)	4–5 (2 %)	25–40 (85 %)	50–80 (13 %)
2	0	2–2.5 (2 %) 6–10 (20 %)	22–30 (64 %)	70–100 (12 %)
3		6–10 (100 %)		
4		1.5–2 (100 %)		
5			8–15 (96 %) 18–20 (4 %)	

ТАБЛИЦА 3

Физические параметры частиц взвеси из проб снега, отобранных в различных районах Ботчинского заповедника

Параметры	Точки отбора				
	1	2	3	4	5
Средний арифметический диаметр, мкм	27.5	29.9	8	1.67	11.1
Мода, мкм	25.4	26.4	7.7	1.69	10.8
Медиана, мкм	24.6	26.4	8	1.66	10.9
Отклонение, мкм ²	102.2	545.2	0.4	0.03	2.4
Среднеквадратичное отклонение, мкм	10.1	23.3	0.7	0.17	1.5
Коэффициент отклонения, %	36.7	78	8.2	10.55	13.9
Удельная поверхность, см ² /см ³	2491.7	6542	7500.3	36341	5473.6

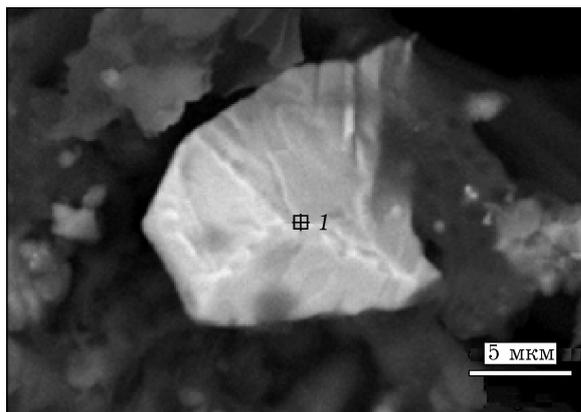


Рис. 2. Микроснимок Fe-Ti-содержащей частицы (ильменит) в пробе № 2. Длина измерительного отрезка 5 мкм; ЭДР-спектр см. табл. 4.

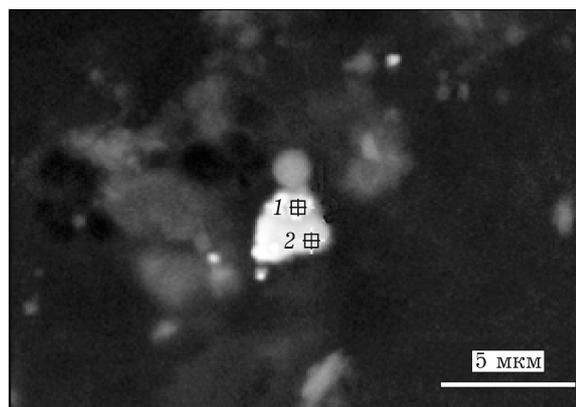


Рис. 3. Микроснимок W-Ti-содержащей частицы в пробе № 3. Длина измерительного отрезка 5 мкм; ЭДР-спектр см. табл. 5.

ТАБЛИЦА 4

Состав микрочастиц Fe-Ti по данным ЭДР-спектра 1 (см. рис. 2)

Элементы	Массовая доля, %	Атомная доля, %
C	6.22±0.14	12.79
O	38.19±0.71	58.96
Na	0.51±0.07	0.55
Mg	1.22±0.05	1.24
Al	0.93±0.05	0.86
Si	0.85±0.04	0.75
Ti	24.82±0.28	12.80
Fe	27.25±0.55	12.05
Сумма	100.00	100.00

Примечание. Здесь и в табл. 5–8: количественные расчеты нормализованы (суммы приведены к 100 %).

ТАБЛИЦА 5

Состав W-Ti-содержащих микрочастиц по данным ЭДР-спектров 1, 2 (см. рис. 3)

Элементы	Спектр 1		Спектр 2	
	Массовая доля, %	Атомная доля, %	Массовая доля, %	Атомная доля, %
C	6.23±0.14	35.63	3.82±0.09	18.43
O	3.34±0.16	14.35	2.67±0.15	9.68
Na	0.19±0.03	0.57	0.28±0.03	0.71
Al	2.44±0.06	6.22	1.78±0.07	3.82
Cl	0.87±0.11	1.69	3.38±0.09	5.54
Ti	8.53±0.22	12.23	38.01±0.42	46.03
W	78.40±0.63	29.30	50.06±0.46	15.79
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00

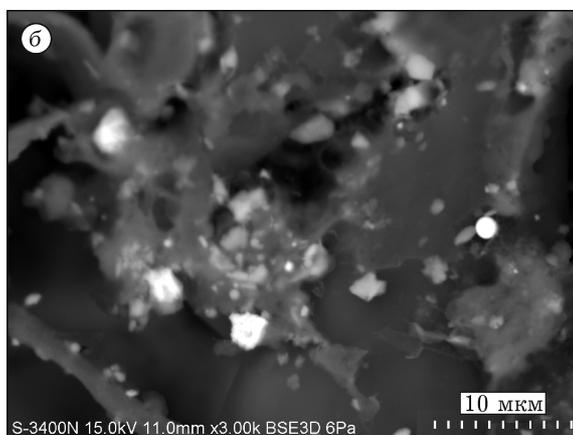
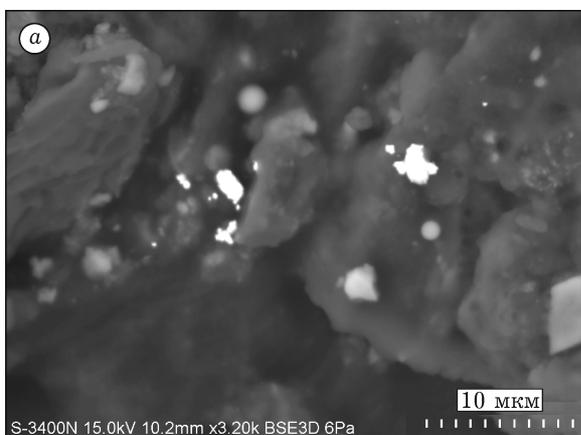


Рис. 4. Микроснимки W-Ti- и Fe-Ti-содержащих частиц в пробах № 3 (а) и 4 (б). Длина измерительного отрезка, мкм: 10 (а) и 40 (б); снимки сделаны в режиме отраженных электронов.

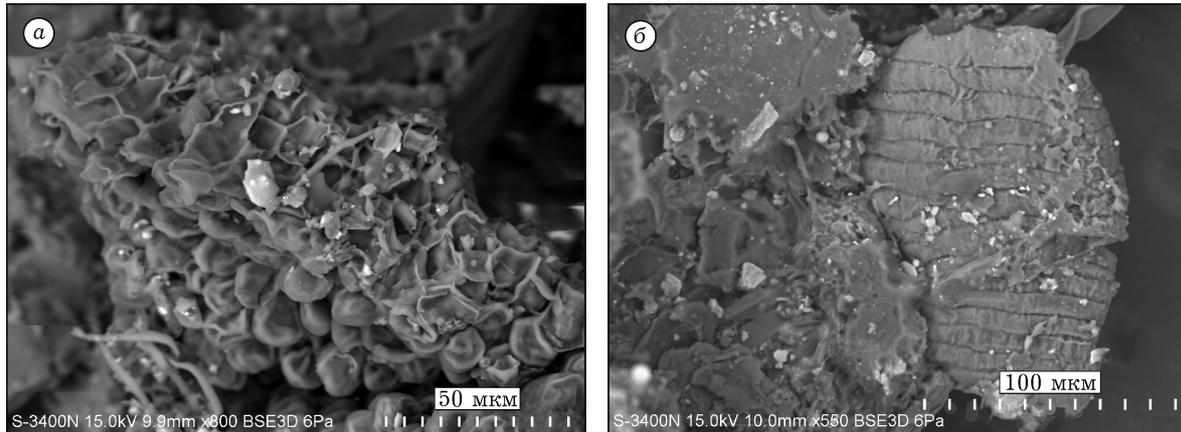


Рис. 5. Фрагменты органического детрита из пробы № 2. Длина измерительного отрезка, мкм: 50 (а), 100 (б); снимок сделан в режиме отраженных электронов.

многие животные покидают зону выпадения вулканических пеплов, частицы которых имеют примерно тот же размерный класс (до 10 мкм) [8].

Следует отметить практически полное отсутствие в пробах крупных частиц – от 100 мкм и выше. Согласно результатам электронно-микроскопического исследования, в атмосферных взвешах Ботчинского заповедника преобладают органические компоненты – фрагменты листьев, семян, шерсти животных и неуставленной органики (рис. 5), но их размер редко превышает 100 мкм.

Кроме того, изредка встречаются частицы фосфатов редкоземельных элементов (РЗЭ) (рис. 6, табл. 6).

Неожиданно для заповедной территории в пробах обнаружено повышенное содержание водорастворимых соединений цинка. Например, в точках отбора № 3, 4 их концентрация на два порядка выше по сравнению с остальными пробами (табл. 7).

Методом масс-спектрометрии высокого разрешения содержание W не определялось.

Главным остается вопрос о возможных источниках загрязнения территории заповедника металлами и причинах частого обнаружения микрочастиц W в пробах со всех точек отбора. До ближайшего населенного пункта – г. Советская гавань – 120 км. Это ничтожно малое расстояние для частиц взвесей размером до 10 мкм и менее, которые могут пролетать на тысячи (дальний) и десятки тысяч километров (сверхдальний перенос) [9].

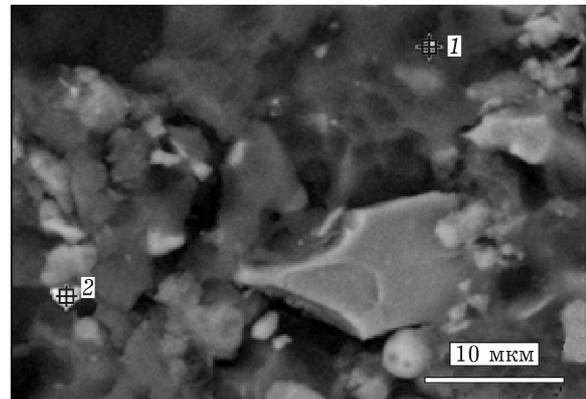


Рис. 6. Микроснимок РЗЭ-содержащей частицы в пробе, отобранной на станции 5. Длина измерительного отрезка 10 мкм; ЭДР-спектр см. табл. 6.

ТАБЛИЦА 6

Состав РЗЭ-содержащих микрочастиц по данным ЭДР-спектров 1, 2 (см. рис. 6)

Элементы	Спектр 1		Спектр 2	
	Массовая доля, %	Атомная доля, %	Массовая доля, %	Атомная доля, %
C	27.52±0.36	46.46	12.50±0.15	42.67
O	27.95±0.48	35.43	6.25±0.11	16.01
Mg	0.26±0.07	0.22	0.34±0.04	0.58
Al	2.23±0.06	1.68	3.67±0.09	5.58
Si	3.19±0.11	2.31	3.41±0.06	4.98
Cl	0.62±0.05	0.36	–	–
P	–	–	7.13±0.11	9.44
Mn	1.69±0.18	0.62	–	–
Ca	–	–	1.24±0.06	1.27
Fe	30.09±0.73	10.93	–	–
Zn	6.44±1.18	2.00	–	–
Ag	–	–	3.25±0.17	1.24
La	–	–	14.12±0.90	4.17
Ce	–	–	48.09±1.24	14.07
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00

ТАБЛИЦА 7

Средние концентрации токсичных металлов в пробах снеговой воды, отобранных в различных районах Ботчинского заповедника, мкг/л

Номер пробы	Cd ¹¹¹	Ba ¹³⁸	Pb ²⁰⁷	Al ²⁷	Cr ⁵²	Mn ⁵⁴	Fe ⁵⁶	Ni ⁵⁹	Cu ⁶³	Zn ⁶⁶
1	0.07±0.01	1.03±0.15	0.18±0.03	0.33±0.05	0.04±0.006	4.81±0.72	0.23±0.03	0.14±0.02	0.08±0.01	6.75±1.01
2	0.02±0.003	0.3±0.05	0.09±0.01	0.10±0.02	0.02±0.003	2.43±0.36	0.03±0.01	0.09±0.01	0.03±0.01	5.24±0.79
3	0.06±0.01	0.87±0.13	0.76±0.11	0.15±0.02	0.02±0.003	3.61±0.54	0.27±0.04	0.11±2.02	0.07±0.01	236.4±35.45
4	0.04±0.01	0.43±0.06	0.49±0.07	0.08±0.01	0.03±0.004	0.02±0.003	0.15±0.01	0.1±0.02	0.08±0.01	214.4±32.15
5	0.01±0.002	0.26±0.04	0.09±0.01	0.12±0.02	0.02±0.003	1.17±0.18	0.11±0.02	0.12±0.02	0.06±0.001	3.74±0.56

Примечание. Погрешность анализа оценена по величине среднеквадратичного отклонения, значение которого не превышает 5 %.

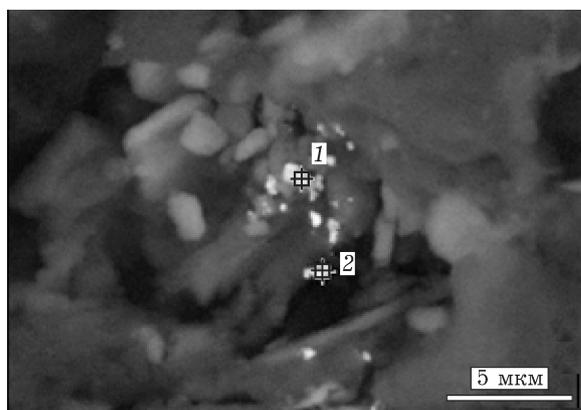


Рис. 7. Микроснимок W–Fe–Ti-содержащей частицы (карбид?) в пробе № 5. Длина измерительного отрезка 5 мкм; ЭДР-спектр см. табл. 8.

ТАБЛИЦА 8

Состав W–Fe–Ti-содержащих микрочастиц по данным ЭДР-спектров 1, 2 (см. рис. 7)

Элементы	Спектр 1		Спектр 2	
	Массовая доля, %	Атомная доля, %	Массовая доля, %	Атомная доля, %
C	9.46±0.12	47.87	11.00±0.16	50.28
O	3.86±0.13	14.65	4.71±0.17	16.18
Na	0.37±0.05	0.98	0.36±0.05	0.86
Al	1.16±0.07	2.61	1.63±0.08	3.31
Cl	1.66±0.11	2.84	1.37±0.06	2.12
K	–	–	0.52±0.06	0.73
Ca	1.45±0.06	2.20	0.34±0.06	0.47
Ti	–	–	0.52±0.08	0.60
Fe	2.29±0.31	2.49	2.48±0.35	2.43
W	79.75±0.45	26.35	77.07±0.48	23.02
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00

По форме микро-, а иногда и нано-W-содержащих частиц и их полиметалличности можно предположить, что они имеют техногенную природу (рис. 7, табл. 8). По составу они близки к карбиду вольфрама с примесью титана – сплава, применяемого в аэрокосмической отрасли.

В пользу версии о природном происхождении микрочастиц W мог бы свидетельствовать тот факт, что на Дальнем Востоке разведаны более 50 промышленных месторождений вольфрама. Однако, в отличие от исследованных W-содержащих частиц, вольфрам на природных объектах преимущественно входит в состав вольфрамита и шеелита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты работы свидетельствуют о том, что в атмосфере заповедника “Ботчинский” содержатся опасные для биоты нано- и микрочастицы металлов и их соединений (W, Ti, Fe, Ba, Sn, Zn, Zr, Ce, La и Ag), скорее всего, техногенной природы. В повышенных количествах также присутствуют водорастворимые соединения некоторых металлов (в частности, цинка).

В связи с этим целесообразно осуществлять постоянный мониторинг загрязнения атмосферы микрочастицами. Требуется проводить дальнейшие исследования по выявлению характера атмосферного загрязнения природоохранных зон в условиях развития техноцивилизации. В противном случае уникальная экосистема лесов северного Приморья и Приамурья будет находиться под угрозой нарастающего техногенного загрязнения.

Работа выполнена при поддержке Научного Фонда ДВФУ, Гранта Президента для молодых ученых МК-1547.2013.5 и Министерства образования и науки РФ в рамках проекта “Реализация комплекса мер по поддержке и развитию ЦКП “Межведомственный центр аналитического контроля состояния окружающей среды” ДВФУ” (соглашение о предоставлении субсидии № 14.594.21.0006).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Агудина Л. А. Экологический анализ состояния и перспектив развития природно-исторического заповедника-леспаркхоза “Горки”: Подход к решению природоохранных проблем: дис. ... канд. геогр. наук. Москва, 1999. 196 с.
- 2 Ерунова М. Г., Гостева А. А., Якубайлик О. Э. // Журн. СВУ. Сер.: Техника и технологии, 2008. Т. 1, № 4. С. 366–376.
- 3 Санина Н. Б., Склярова О. А., Костин С. Б. // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология, 2003. № 2. С. 120–129.
- 4 Напрасникова Е. В. // Химия уст. разв. 2013. Том 21, № 3. С. 339–344.
- 5 Сухарева Т. А. // Химия уст. разв. 2012. Т. 20, № 3. С. 369–376.
- 6 Голохваст К. С., Ревуцкая И. Л., Лонкина Е. С., Чекрыжов И. Ю., Памирский И. Э., Гульков А. Н., Христофорова Н. К. // Экология человека, 2013. № 5. С. 24–28.
- 7 Голохваст К. С., Христофорова Н. К., Кику П. Ф., Гульков А. Н. // Бюлл. физиологии и патологии дыхания. 2011. № 2(40). С. 94–100.
- 8 Науменко А. Т., Лобков Е. Г., Никаноров А. П. Кроноцкий заповедник. М.: Агропромиздат, 1986. 192 с.
- 9 Lisitzin A. P. Sea-ice and Iceberg Sedimentation in the Ocean: Recent and Past. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2002. 563 p.