——— МОРСКАЯ ГЕОЛОГИЯ ——

УДК 550.42

# ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ АЭРОЗОЛЕЙ СЕВЕРНОЙ АТЛАНТИКИ

© 2018 г. В. Н. Лукашин<sup>1, \*</sup>, А. А. Клювиткин<sup>1</sup>, В. А. Бобров<sup>2</sup>, О. М. Дара<sup>1</sup>, В. П. Шевченко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, Россия <sup>2</sup>Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия \*e-mail: lukashin@ocean.ru

Поступила в редакцию 05.10.2017 г.

Приводятся новые сведения о химическом составе нерастворимой фракции аэрозолей в приводном слое разных климатических зон Северной Атлантики (умеренной гумидной, аридной и семиариадной, экваториальной гумидной). Материал для настоящего исследования был получен в 12 экспедициях. Аэрозоли собирали сетевым методом, заключающемся в улавливании аэрозолей капроновыми сетями на ходу судна. Аэрозоли над Северной Атлантикой состоят из литогенных, биогенных и антропогенных частиц, приносимых из разных регионов, что обусловливает различия в их концентрациях, минеральном и химическом составе. Значительное (более чем на порядок величины) обогащение аэрозолей Сu, Cd, Zn, Pb, Sb и Se связанно с антропогенным загрязнением атмосферы.

**DOI:** 10.1134/S0030157418050052

#### введение

Аэрозоли представляют собой совокупность взвешенных в воздухе частиц разного размера и генезиса, представленные природными минеральными и биогенными частицами, а также частицами, образующимися в результате деятельности человека (антропогенным веществом). Их перенос является связующим звеном между источниками поступления вещества с суши и поверхностью океана, являющейся зоной мобилизации вещества, и донными осадками [4, 5, 8, 11, 13, 17-19, 24, 27, 30, 39]. Изучение химического состава аэрозолей над океанами дает возможность более полной и належной оценки глобальных биогеохимических циклов химических элементов. Поэтому любая новая информация о концентрациях аэрозолей, их минеральном и химическом составе в слабоизученных районах Мирового океана очень важна. Большой интерес представляют исследования аэрозолей Северной Атлантики и их роли в процессах современного осадкообразования. Такие исследования проводятся сотрудниками Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН и ряда российских и зарубежных институтов [1-4, 6-9, 12, 16, 22, 23, 38]. В настоящей работе приводятся новые сведения об аэрозолях в приводном слое разных климатических зон Северной Атлантики.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материал для настоящего исследования был получен в 12 экспедициях на судах Института океанологии ("Дмитрий Менделеев", "Витязь", "Академик Мстислав Келдыш", "Академик Иоффе", "Академик Сергей Вавилов") и Арктического и антарктического научно-исследовательского института ("Академик Федоров"). Сбор аэрозолей в приводном слое атмосферы проводился на всех судах сетевым методом, заключающемся в улавливании аэрозолей капроновыми сетями на ходу судна. Методы сбора аэрозолей сетями неоднократно описывались иностранными и российскими учеными [1, 3, 8, 11, 26, 28 и др.]. Схема расположения точек отбора показана на рис. 1. Следует учитывать то, что этот метод позволяет собирать большое количество аэрозольного материала, что дает возможность с достаточной достоверностью определять его вещественный, минеральный и химический состав. С другой стороны, выделение полученного на сетях вещества проводится промыванием сетей с последующей фильтрацией через ядерные фильтры большого диаметра с порами 0.45 мкм. При этом на фильтрах остается нерастворимая часть аэрозолей. Соли и адсорбированная часть микроэлементов переходят в раствор и не учитываются. Остается та часть осадочного вещества, которая осаждается на морскую поверхность, агрегируется в результате физико-химических и, главным образом, биологических процессов и сравнительно быстро в виде морского снега проходит сквозь водную толщу в донные осадки [31, 32, 34 и др.].

Гранулометрический состав аэрозолей определяли на лазерном анализаторе Galai-CIS-1 [15] после предварительного перевода эолового материала с фильтров в водную суспензию.

Минеральный состав определялся рентген-дифрактометрическим методом на приборе ДРОН 2.0. Определение содержаний Si и Al проводилось колориметрическим методом, С<sub>орг</sub> — кулонометрическим, Fe и микроэлементы определялись атомноабсорбционным и инструментальным нейтронно-активационным методами. Методы анализа подробно описаны нами ранее при исследовании аэрозолей над Атлантикой и Каспийским морем [3, 10]. Всего было отобрано и проанализировано 154 пробы аэрозолей.

Данные были сгруппированы по климатическим зонам: умеренная гумидная севернее 30° с.ш., аридная (тропическая) 10–30° с.ш. и экваториальная гумидная южнее 10° с.ш. (табл. 1). В северной умеренной зоне было отобрано 72, в тропической – 52, а в экваториальной – 20 проб. Результаты химических анализов были тщательно проанализированы, выходящие за двухсигмовые пределы – отбракованы. Для рассмотрения в работе оставлено 139 проб.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Концентрации аэрозолей в умеренной зоне варьируют от 0.012 до 5.4 мкг/м<sup>3</sup>, со средним значением 0.51 мкг/м<sup>3</sup>. Такой разброс соответствует известным данным для Северной Атлантики [4, 22 и др.] и связан с механической дифференциацией по мере удаления от источников вещества, а также динамикой и направлением воздушных потоков, принесших эоловый материал в точку отбора. Максимальные значения наблюдались вблизи континентов. По мере продвижения в океан концентрации уменьшаются. Для распределения концентраций аэрозолей характерна циркумконтинентальная зональность. Такая же закономерность характерна и для тропической и экваториальной зон. В тропической зоне концентрации значительно выше — варьируют от 0.13 до 65 мкг/м<sup>3</sup> при среднем значении 11 мкг/м<sup>3</sup>. Эти данные были получены на небольшом полигоне с центром 15°15′ с.ш., 39°50′ з.д., где сбор аэрозолей производился ежедневно в феврале-марте 1995 г. в течение 24 суток [8]. Большой разброс значений связан не только с расстоянием от континента, но и с короткопериодной миграцией Азорского максимума, вызывающей изменение скорости и направление воздушных потоков. С потоками, приходящими из Африки, приносилось огромное количество минеральных аэрозолей (ранее это было отмечено во многих работах [22, 23, 25]), а с приходящими со стороны океана аэрозолей поступало мало.

В экваториальной зоне концентрации аэрозолей колебались между 0.03 и 5 мкг/м<sup>3</sup> (среднее 0.36 мкг/м<sup>3</sup>). Минимальные концентрации связаны с отбором проб сразу после сильного фронтального дождя, вымывшего основную часть аэрозолей, а максимальные – с заносом в экваториальную зону сахарской пыли. Общая тенденция в распределении аэрозолей показывает, как и в других зонах, уменьшение концентраций с удалением от континента.

Таким образом, средние концентрации аэрозолей в умеренной и экваториальной климатических зонах на порядок величины ниже, чем в тропической. Вариации концентраций в каждой климатической зоне составляют более 2 порядков величины, что обусловлено механической дифференциацией вещества аэрозолей, выносимых с континентов, в процессе удаления в океан. Распределение концентраций во всех зонах подчиняется циркумконтинентальной зональности.

Аэрозоли в умеренной зоне представлены преимущественно тонкопелитовым материалом с медианным размером частиц около 1 мкм, причем большую часть аэрозолей составляют субмикронные частицы. Доля частиц размером более 5 мкм – всего 2.3% (табл. 2). Частицы менее 2 мкм представлены преимущественно терригенным литогенным материалом. Более крупные частицы – биогенным материковым и морским (растительными волокнами, спорами и пыльцой, диатомовыми, сажей), что характерно для крупных фракций других климатических зон. В минеральном составе аэрозолей преобладают обломочные минералы, в основном кварц, полевых шпатов значительно меньше. Отношение кварц/полевые шпаты 4.4. Глинистых минералов немного меньше (44%), в их составе преобладает иллит, сумма хлорит и каолинит составляет 20%, а смектита – 6%. Карбонаты (5%) представлены небольшим количеством кальцита и доломита (табл. 3).

**Рис. 1.** Схема расположения отобранных проб аэрозолей: *I* – 30-й рейс НИС "Дмитрий Менделеев"; *2* – 20-й рейс НИС "Витязь"; *3* – 34-й рейс НИС "Академик Мстислав Келдыш"; *4* – 35-й рейс НИС "Академик Мстислав Келдыш"; *5* – 37-й рейс НИС "Академик Мстислав Келдыш"; *6* – 39-й рейс НИС "Академик Мстислав Келдыш"; *7* – 42-й рейс НИС "Академик Мстислав Келдыш"; *8* – 18-й рейс НИС "Академик Федоров", март, июнь 2001 г.; *9* – 11-й рейс НИС "Академик Иоффе", октябрь 2002 г.; *10* – 17-й рейс НИС "Академик Сергей Вавилов", октябрь 2003 г.; *11* – 19-й рейс НИС "Академик Сергей Вавилов", октябрь 2005 г.



T C	90	<i>с с</i>	11	076	107	00 <i>1</i>	7.5
0.11–7.6 4.8	2.6–17 9	0.22 - 10 4.6	Тћ	06	73	209	Cu
190–570 270	17–217 81	71—814 280	Pb	215	68	135	Ni
1.0	2.2	1.7	Та	13	18	14	Co
1.4	4.1	2.7	JH	170	440	340	Mn
319	648	515	Ba	79	81	128	Cr
2.3	3.8	4.32	Cs	6.8	14	7.6	Sc
0.95–17 4.5	0.14–21 2.3	0.15–32 13	Sb	0.23–5.3 2.3	3.3–7.24 5.8	0.28-8.32 3.76	Fe
0.45-0.90 0.76	0.01 - 1.6 0.34	0.03 - 1.2 0.55	Cd	0.84—4.8 1.3	1.2–7.6 1.9	0.14 - 8.4 2.0	Ca
144	253	272	Zr	0.03-0.98 0.44	$0.09{-}1.8$ 0.76	0.12–2.4 1.7	К
117	747	319	Sr	0.02-0.20 0.11	0.07-0.22 0.16	0.03-0.38 0.16	ď
55	104	75	Rb	0.88–18.7 13	17.8–26.5 24	1.45–25.8 11	Si
30	14	46	Br	0.38–8.51 4.82	6.51–12.5 9.58	0.56–10.2 3.70	AI
0.4–5.2 3.2	0.32–18 4.7	0.8–20 7	Se	0.02-0.78 0.47	0.20 - 0.67 0.32	0.02 - 1.26 0.52	Na
2.7	7.0		As	2.70–28.2 17.3	6.8–13.4 3.6	6.4–43.1 27.5	$C_{opr}$
3	<u>د</u> ه		элементы	гумилная	мридная и семиаридная	у меренная гумидная	Химические элементы

784

ЛУКАШИН и др.

ОКЕАНОЛОГИЯ том 58 № 5 2018

Климатинеские 2011 г	Размер	оные гр	радаци	и, мкм
Климатические зопы	<1	1-2	2-5	>5
Умеренная гумидная	50.7	34.3	12.7	2.3
Аридная и полуаридная	70.6	16.3	12.3	0.8
Экваториальная гумидная	60.3	25.2	12.3	2.2

Таблица 2. Размерный спектр бессолевой части аэрозолей

В аридной зоне в гранулометрическом спектре аэрозолей абсолютно преобладают частицы субмикронного размера, менее 30% тонкопелитовой фракции и менее 1% – фракции >5 мкм (табл. 2). Это свидетельствует, прежде всего, о преобладании в составе аэрозолей минерального вешества. Обломочных минералов здесь немного меньше, чем в умеренной зоне (47%), значительно преобладает кварц. Отношение кварц/полевые шпаты 6.8, что обусловлено, по-видимому, преобладанием в районах выноса вещества выветривания полевых шпатов. Среди глинистых минералов больше всего иллита (21%) и мало смектита – 2%. Карбонатных минералов несколько больше, чем в умеренной зоне, их сумма составляет 12%, незначительно преобладает кальцит (табл. 3).

В экваториальной зоне в аэрозолях преобладают частицы субмикронного размера – более 60%, а содержание частиц размером 1-5 мкм составляет 37.5%. Это свидетельствует о количественном преобладании терригенного вещества. Минеральный состав аэрозолей здесь значительно отличается от минерального состава других климатических зон. Содержание обломочных минералов почти в три раза ниже содержания глинистых, 25 и 72% соответственно. Карбонатов всего 3%, преобладает кальцит. Отношение кварц/полевые шпаты меньше 2. Такой минеральный состав аэрозолей свидетельствует, прежде всего, о том, что в питающих провинциях химические и биологические процессы выветривания проходят значительно интенсивнее, чем в провинциях умеренной и аридной зон.

Таким образом, гранулометрический и минеральный состав аэрозолей в разных климатических зонах различен, что обусловлено, главным образом, характером мобилизации вещества в питающих провинциях. Следует отметить также, что небольшое количество биогенных частиц может составлять основную массу аэрозолей, что в значительной степени влияет на их химический состав [9].

В табл. 1 приведены содержания химических элементов в аэрозолях и их экстремальные значения для каждой климатической зоны, показывающие изменчивость в распределении элементов. В умеренной гумидной зоне в аэрозольном веществе преобладающим элементом является Сорг, являющийся индикатором органического вещества (ОВ). Его содержание колеблется от 6.4 до 43.1% со средним значением 27.5%, минимальные значения отмечены вблизи берегов, а максимальные – в центральных частях океана. Содержания элементов-индикаторов литогенного вещества в аэрозолях (Si и Al) и Fe в среднем меньше, чем Соорг, а разброс значений для этих элементов в ряде случаев превышает порядок величины. Максимальные концентрации получены в приматериковых аэрозолях, а минимальные в центральных частях океана. Концентрации аэрозолей уменьшаются в этом направлении из-за механического фракционирования вещества. Вещества становится меньше, вместе с тем изменяется его состав – увеличивается биогенная компонента и уменьшается литогенная. Содержания практически всех микроэлементов варьируют в пределах двух порядков величины.

В аридной зоне средние содержания литогенных элементов, в том числе микроэлементов, в аэрозолях значительно выше содержания С<sub>орг</sub>, что обусловлено преимущественно литогенным их составом. Разброс значений для этих элементов ниже, чем в умеренной зоне. Распределение концентраций в значительной мере подчиняется циркумконтинентальной зональности.

Содержания и характер распределения химических элементов в экваториальной гумидной зоне близок их распределению в умеренной гумидной зоне (преобладание  $C_{opr}$  над литогенными компонентами). Следует отметить незначительную изменчивость содержаний элементов (в пределах 20 раз), что обусловлено, вероятно, отбором аэрозолей только у африканского побережья и в Гвинейском заливе, а также небольшим количеством отобранных проб.

Таблица 3.	Минеральный	состав аэрозолей в	в приводном слое	Северной Атлантики
------------	-------------	--------------------	------------------	--------------------

K IIIMATHIJACKAR 20112				Минералы	[		
Климатическая зопа	кварц	ПШ	кальцит	доломит	иллит	каол. + хлорит	смектит
Умеренная гумидная	42	9	2	3	18	20	6
Аридная и полуаридная	41	6	7	5	21	19	2
Экваториальная гумидная	16.5	8.5	2	1	34	37	1

ОКЕАНОЛОГИЯ том 58 № 5 2018

	Sr																												-
	Са																											1	0.89
	Na																										1	-0.24	-0.19
	As																									1	0.52	-0.41	-0.44
	Br																								1	-0.02	0.09	60.0-	-0.01
	n																							1	0.51	-0.14	-0.54	-0.17	-0.18
	Sb																						1	-0.07	0.67	0.27	0.68 -	0.02	0.14
	Se																					1	0.77	0.07	0.54	0.09	0.60	-0.04	-0.12
	Ηf																				1	0.10	-0.13	0.14	-0.03	0.58	0.04	-0.18	-0.51
	Ba																			1	-0.06	0.17	0.17	-0.50	-0.15	0.14	0.38	0.47	0.42
	Cs																		1	-0.50	-0.12	-0.24	-0.18	0.35	0.19	-0.26	-0.21	-0.31	-0.21
	Rb																	1	-0.70	0.72	0.18	0.00	-0.07	-0.21	-0.13	0.07	-0.05	0.49	0.33
	Th																1	0.06	0.04 -	-0.23	0.60	-0.01	-0.45	0.44	-0.16	0.20	-0.22	-0.45	-0.63
она	Sc															1	0.88	-0.09	0.05	-0.23	0.56	-0.13 -	-0.53	0.13	-0.40	0.32	-0.04	-0.63	-0.80
нная з	REE														1	0.87	0.93	0.11 -	-0.11	-0.10	0.56	0.21	-0.22	0.28	-0.12	0.34	0.06 -	-0.54	-0.70
Умере	Cd													1	-0.70	-0.68	-0.67	0.05	-0.14	0.21	-0.49	-0.12	- 60.0	-0.46	-0.22	-0.48	-0.07	0.76	0.85
	Pb												1	0.35	-0.50	-0.78	-0.66	-0.04	0.04	0.21	-0.32	0.52	0.86	-0.03	0.64	0.00	0.40	0.34	0.46
	Cr											1	0.32	-0.29	0.37	0.11	0.16	-0.21	-0.18	-0.08	0.23	0.93	0.69	0.11	0.48	0.25	0.62	-0.34	-0.39
	Co										1	0.27	0.05	0.06 -	0.34	0.12	0.24	0.58	-0.41	0.74	0.39	0.42	0.15	-0.29	-0.15	0.21	0.40	0.34 -	0.15
	ï									1	0.33	0.61	0.89	0.24	-0.30	-0.61	-0.50	0.06	-0.20	0.36	-0.15	0.78	0.95	-0.14	0.58	0.14	0.67	0.27	0.33
	Zn								1	0.32	-0.25	-0.06	0.54	0.25	-0.46	-0.34	-0.49	-0.50	09.0	-0.06	-0.37	0.04	0.24	-0.10	0.15	-0.21	0.21	0.11	0.15
	Cu							1	0.51	0.85	0.11	0.73	0.77	0.18	-0.25	-0.44	-0.45	-0.30	0.05	0.04 -	-0.16	0.82	0.84	-0.10	0.55	-0.04	0.62	0.06	0.06
	Mn						1	-0.07	0.35	-0.22	-0.03	-0.14	-0.30	0.06	0.04	0.31	- 60.0	-0.29	0.20	-0.12	-0.02	-0.20	-0.33	-0.21	-0.65	-0.01	0.15	-0.04	-0.12
	Fe					1	0.26	-0.46	-0.39	-0.57	0.13	0.12	-0.74	-0.73	0.91	0.98	0.91	-0.05	0.04	-0.20	0.52	-0.11	-0.47	0.19	-0.34	0.37	-0.01	-0.66	-0.79
	Copr				1	-0.74	-0.57	0.62	0.14	0.84	0.06	0.34	0.89	0.31	-0.48	-0.80	-0.61	0.14 -	-0.20	0.20	-0.22	0.51	0.86	0.00	0.71	0.07	0.32	0.33	0.47
	P			1	0.59	-0.52	-0.28	0.71	0.14	0.66	0.36	0.49	0.56	0.49	-0.30	-0.45	-0.42	0.05	-0.26	0.18	0.15 -	0.59	0.60	-0.35	0.31	-0.02	0.40	0.42	0.29
	AI		1	-0.83	-0.83	0.79	0.37 -	-0.75	-0.24	-0.79	-0.09	-0.39	-0.75	-0.51	0.62	0.77 -	0.74	0.00	0.16 -	-0.19	0.22	-0.52	-0.76	0.35 -	-0.50	- 60.0	-0.44	-0.36	-0.42
	Si	1	0.92	-0.80	-0.84	0.84	0.24	-0.70	-0.30	-0.84	-0.19	-0.28	-0.82	-0.58	0.64	0.82	0.76	-0.20	0.30	-0.35	0.21	-0.49	-0.74	0.33	-0.42	0.08	-0.40	-0.59	-0.60
		Si	A	Ч	Copr -	Fe	Mn	- Cu	- uZ	ïZ	° C	Ŀ	Pb -	Cd	REE	Sc	Th	Rb -	Cs	Ba -	Ηf	Se	Sb	D	Br -	As	Na	Ca -	Sr

Таблица 4. Корреляционная матрица химических элементов в аэрозолях

786

ОКЕАНОЛОГИЯ том 58 № 5 2018

As Br Sb Se -0.09 Ηf -0.26-0.01Ba --0.57-0.19-0.32S -0.73 0.12 0.11 -0.71Rb --0.160.15 0.22 -0.010.38 ΓP \_ -0.140.89 0.12 -0.010.300.07  $\mathbf{Sc}$ зона 0.91 REE 0.82 0.23-0.23 0.080.32 0.30Аридная --0.680.05 -0.14-0.49-0.12 -0.70-0.670.21Cd -0.00 0.53 0.35 -0.17-0.47-0.37-0.050.25 -0.13Pb --0.09 -0.22 0.040.44-0.29 0.460.13 0.240.890.27 5 -0.17 0.480.42 0.480.75 0.360.06 0.63 -0.540.51 0.21ĉ \_ 0.09 0.460.74 0.24 -0.19-0.53-0.43-0.03-0.090.23 0.60-0.05ïŻ \_ 0.490.09 -0.09 -0.13-0.22-0.110.26 0.25 0.32 0.03 -0.05-0.210.27 Zn \_ -0.150.59-0.180.440.18-0.35-0.38-0.29 0.54 0.470.27 -0.10-0.290.405 \_ 0.18 -0.14-0.55-0.36-0.390.06 -0.260.38-0.37-0.33-0.38-0.36-0.360.07 -0.01Mn Гроп -0.30-0.14-0.73 -0.19-0.250.17 -0.33-0.050.28 0.29 0.23 0.36-0.36-0.02-0.510.54 Ь --0.620.22 0.440.85 -0.10-0.36-0.220.26 0.56 Copr -0.620.18 0.33-0.34-0.070.63 0.310.33--0.040.27 -0.08-0.04-0.120.13 0.49 0.03 -0.18-0.04-0.10-0.040.03 0.03 0.34-0.05-0.06-0.03Ь --0.600.86 -0.49-0.42 0.440.23 -0.29-0.29-0.24-0.510.30 0.340.30-0.080.34-0.290.04-0.110.11 M 0.09 -0.76 -0.15 -0.580.74 -0.46 -0.630.35 0.36 -0.280.42 -0.440.20-0.42-0.29 -0.510.81 0.48 0.05 0.31 Si Copi REE Å Бе G Zn S 5 Ъ Cd Sc Ţ Rb C Ba Ηf ž Se S: Z م

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ АЭРОЗОЛЕЙ

ОКЕАНОЛОГИЯ том 58 № 5 2018

Габлица 4. Окончание

Sr

Ca

Na

78	7

\_

0.84

-0.08-0.03

0.16

-0.10-0.16

0.21

-0.03

0.47

-0.29

-

0.02

-0.03

-0.17-0.33

0.380.44

> 0.42 0.38

-0.38 -0.42

-0.49-0.48

0.76 0.85

0.19

-0.32-0.29

0.28 0.27

0.11

-0.19

-0.12

-0.06-0.26

0.24 0.48

-0.10

-0.41

-0.59

0.31

0.53

0.44

0.15

-0.32

0.35

-0.31

-0.22

-0.38

-0.01

As Ca 0.40

0.18

-0.05

-0.10

-0.07

-0.43

-0.61

 $\mathbf{S}_{\mathbf{r}}$ 

0.05

0.11

\_

0.48 --0.29 --0.28

0.29

-

0.14

-

0.31 -0.17 -0.31

0.59 0.17 0.50

0.02 0.20

0.13 0.18

-0.14

0.19

0.18

**0.57** 0.10

0.51

0.28

0.00 0.02

0.04

-0.550.06-0.17-0.51-0.64

**0.76** 0.16

-0.52

-0.02

-0.04

-0.04

0.00 - 0.74 - 0.25

0.11

-0.01

0.19

0.25-0.56 -0.04

Br C

-0.22-0.20-0.29

0.27 0.09

0.37 0.23

0.30

0.31

0.04 0.23

-0.11 0.22

\_

-0.06 0.71 0.30 0.54

0.02

0.03

-0.37

0.33

-0.46-0.22-0.48-0.07

-

0.79

-0.02

0.28

-0.300.24

0.06 -0.20 0.12 0.15

-0.18

-0.24 0.10 0.05 0.36 0.22 -0.46-0.53

0.00 0.20

0.09

**0.82** -0.06

**0.70** 0.06

0.33 - 0.19 - 0.34

0.75

0.12

0.38

-0.43

-0.48

0.87

0.04 0.10 -0.10 -0.05

-0.59

-0.70

Sb



**Рис. 2.** Коэффициенты обогащения относительно среднего состава верхней части континентальной земной коры [37]: *I* – умеренная гумидная зона; *2* – аридная зона; *3* – экваториальная гумидная зона.

Таким образом, содержания химических элементов значительно варьируют, что обусловлено соотношением различных компонентов (литогенных, биогенных, техногенных) в составе аэрозолей. Некоторые элементы в аэрозолях обогащают их относительно литосферы. Для определения степени обогащения химических элементов относительно земной коры обычно используют коэффициенты обогащения (КО), рассчитанные по отношению нормированных по Al элементов в аэрозолях и в верхней литосфере. Считается, что КО меньше 10 маркируют химические элементы, связанные только с литосферой, а значения, превышающие эту величину – с техногенным загрязнением [24]. Для расчета КО мы использовали данные по составу верхней литосферы [37]. Распределение КО химических элементов в аэрозолях показывает (рис. 2), что большая часть рассматриваемых элементов во всех зонах имеет КО < 10. И только у небольшого ряда элементов КО выше 10. В умеренной зоне это Cd, Zn, Cu, Pb, Br, Sb и Se, в экваториальной зоне – Cd, Sb, Pb, Br и Se, а в аридной зоне – только Se. Это обусловлено тем, что техногенные частицы обогащают аэрозоли за счет их механического фракционирования, происходящего в процессе переноса из-за значительной разницы в скоростях осаждения

частиц разного генезиса. Скорости осаждения минеральных частиц составляют от 0.4 в центральных частях океанов до 2 см/с вблизи континентов, а техногенных — 0.1 см/с [27], т.е. техногенные частицы выводятся из атмосферы значительно медленнее, чем литогенные.

Для выявления взаимосвязи между химическими элементами и определения компонентовносителей тех или других микроэлементов были построены корреляционные матрицы для аэрозолей умеренной и аридной зон (табл. 4). Для экваториальной зоны матрица не строилась из-за небольшого количества проб. Значимые коэффициенты корреляции выделены жирным. Высокий коэффициент корреляции у Si и Al свидетельствует об их совместном нахождении в алюмосиликатах, представляющих основную массу аэрозолей. С этими элементами тесно связаны другие литогенные элементы (Fe, Mn, редкоземельные элементы (РЗЭ), Sc, Th, Hf). С органическим углеродом в умеренной зоне тесно коррелируются -Se, Sb, Br, Pb, Cu, Ni и P. Эти же элементы коррелируются с ним и в аридной зоне. В обеих зонах видна тесная связь между Ca, Sr и Cd.

В состав органического вещества в аэрозолях, представленного С<sub>орг</sub>, входят волокна наземных растений, пыльца, споры, а также сажевый угле-



**Рис. 3.** Распределение редкоземельных элементов, нормированное на северо-американский сланец (NASC) [29]. *1* – Умеренная; *2* – тропики: *3* – экваториальная.

род, представляющий собой углерод термостойких органических соединений, образующихся при неполном сгорании органики или при низкотемпературных процессах превращения "газ-частица". Он образуется при лесных и степных пожарах, в результате сгорания углеводородного топлива, представлен в аэрозолях субмикронными частицами, что обеспечивает его дальний перенос, является хорошим сорбентом для большого ряда элементов-загрязнителей [20, 21]. Его обнаруживают в морских и озерных осадках [33, 35]. Сажевый углерод, по данным разных авторов [14, 36], составляет 20-40% от массы Сорг. В приводных аэрозолях над Атлантикой концентрация Сорг составляет от 0.8 до 43%, следовательно, сажевого углерода может быть до 16% от всей массы аэрозолей. Вероятно, максимальное обогащение индустриальными элементами-загрязнителями связано с сажевым углеродом, так как в растительных компонентах органического вещества степень концентрирования микроэлементов намного ниже.

Распределение редкоземельных элементов, нормированное на средний состав североамериканских сланцев [29], показано на рис. 3. Оно характеризуется уменьшением нормированных значений содержаний от легких РЗЭ до тяжелых с промежуточным максимумом гадолиния. Такое распределение характерно для аэрозолей Северной Атлантики и связано с геохимическими особенностями пыли Сахары и Сахеля и фракциони-

ОКЕАНОЛОГИЯ том 58 № 5 2018

рованием РЗЭ в течение переноса от сухопутных источников [40].

Таким образом, аэрозоли над Атлантикой состоят из литогенных, органических и антропогенных частиц, приносимых из разных регионов, что обусловливает различия в концентрациях, минеральном и химическом составе. Исследование химического состава аэрозолей показало, что литогенные элементы их не обогащают аэрозоли. Значительное обогащение аэрозолей химическими элементами (более чем на порядок величины) связано с антропогенным загрязнением атмосферы, на что указывают высокие КО и корреляционные связи.

Авторы благодарят академика А.П. Лисицына за поддержку. Аналитическая обработка проб выполнена в рамках Госзадания ИО РАН № 0149-2016-0001. Интерпретация полученных данных осуществлялась при финансовой поддержке РНФ (грант № 14-50-00095).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Живаго В.Н., Богданов Ю.А. Эоловая взвесь над Атлантическим и Тихим океанами // Гидрофизические и гидрооптические исследования в Атлантическом и Тихом океанах. М.: Наука, 1974. С. 259– 279.
- Клювиткин А.А. Атмосферные аэрозоли и осадконакопление в аридных зонах Атлантического океана // Докл. РАН. 2008. Т. 421. № 1. С. 111–115.

- 3. Клювиткин А.А., Лукашин В.Н., Новигатский А.Н. и др. Минеральные аэрозоли, их концентрации, состав и потоки на океанскую поверхность // Океанология. 2004. Т. 44. № 5. С. 756–767.
- Лисицын А.П. Процессы океанской седиментации. М.: Наука, 1978. 392 с.
- 5. Лисицын А.П. Аридная седиментация в Мировом океане. Рассеянное осадочное вещество атмосферы // Геология и геофизика. 2011. Т. 52. № 10. С. 1398–1439.
- 6. Лисицын А.П., Клювиткин А.А., Буренков А.А. и др. Распределение и состав взвешенного осадочного вещества на меридиональных разрезах в Атлантическом океане: прямые определения и спутниковые данные // Докл. РАН. 2016. Т. 466. № 2. С. 221–224.
- 7. Лукашин В.Н. Потоки аэрозолей на морскую поверхность в Северной Атлантике // Океанология. 2015. Т. 55. № 6. С. 971–977.
- Лукашин В.Н., Иванов Г.В., Полькин В.В., Гурвич Е.Г. О геохимии аэрозолей в тропической Атлантике (по результатам 35-го рейса НИС "Академик Мстислав Келдыш") // Геохимия. 1996. № 10. С. 985–994.
- 9. Лукашин В.Н., Исаева А.Б., Серова В.В. и др. Исследование аэрозолей над Северной Атлантикой // Океанология. 2000. Т. 40. № 4. С. 594-605.
- 10. Лукашин В.Н., Новигатский А.Н. О химическом составе аэрозолей в приводном слое атмосферы Среднего Каспия зимой и осенью 2005 г. // Океанология. 2013. Т. 53. № 6. С. 813–824.
- Лукашин В.Н., Шевченко В.П., Лисицын А.П. и др. Распределение, вещественный и химический состав аэрозолей над западной частью Тихого океана // Океанология. 1996. Т. 36. № 2. С. 288–298.
- 12. *Немировская И.А.* Осадочное вещество и органические соединения в аэрозолях и в поверхностных водах на трансатлантическом разрезе // Геохимия. 2017. № 4. С. 344–357.
- 13. Савенко В.С. Факторы, определяющие распространенность химических элементов в океанском аэрозоле // Докл. РАН. 1994. Т. 339. № 5. С. 670– 674.
- Шевченко В.П., Лисицын А.П., Купцов В.М. и др. Состав аэрозолей в приводном слое атмосферы над морями западного сектора Российской Арктики // Океанология. 1999. № 1. С. 142–151.
- Aharonson E.F., Karasikov N., Roitberg M., Shamir J. Galai-CIS-1 – a novel approach to aerosol particle size analysis // J. Aerosol Sci. 1986. V. 17. № 3. P. 530–536.
- 16. Arimoto R., Duce R.A., Ray B.J. et al. Trace elements in the atmosphere over the North Atlantic // J. Geophys. Res. 1995. V 100. № D1. P. 1199–1213.
- Baker A.S., Adams C., Bell T.G. et al. Estimation of atmospheric nutrient inputs to the Atlantic Ocean from 50° N to 50° S based on large-scale field sampling: Iron and other dust-associated elements // Global Biogeochemical Cycles. 2013. V. 27. P. 755–757.
- Biscaye P.E. Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans // Bull. Geol. Soc. Am. 1965. V. 76. P. 803– 832.

- Buat-Menard P. Air to sea transfer of anthropogenic trace metals // The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling / Ed. Buat-Menard R. Dordrecht: Riedel, 1986. P. 477–496.
- Cachier H. Carbonaceaus combustion aerosols // Atmospheric particles. IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems / Eds. Harrison R.M., van Grieken R. N.Y.: Wiley and Sons, 1998. P. 295–348.
- 21. *Cachier H., Buat-Menard K., Chesselet K.* Long-range transport of continentally-derived particulate carbon in the marine atmosphere: evidence from stable carbon isotope studies // Tellus. 1986. V. 3B. P. 161–177.
- 22. *Chester R*. The marine mineral aerosol // The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling / Ed. Buat-Menard R. Dordrecht: Riedel, 1986. P. 443–476.
- Chester R., Johnson L.R. Atmospheric dust collected off the West African coast // Nature. 1971. V. 229. P. 105– 107.
- Chester R., Murphy K.J.T., Towner J., Thomas A. The partitioning of elements in crust-dominated marine aerosols // Chemical Geology. 1986. V. 54. P. 1–15.
- 25. *Darwin C*. An account of the fine dust which often falls on vessels in the Atlantic Ocean // Quarterly Journal of the Geological Society of London. 1845. V. 2. P. 26–30.
- Delany A.C., Delany A.C., Parkin D.W. et al. Airborne dust collected at Barbados // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1967. V. 31. P. 885–909.
- Duce R.A., Liss P.S., Merrill J.T. et al. Atmospheric input of trace species to the World Ocean // Global Biogeochemical Cycles. 1991. V. 5. P. 193–259.
- Goldberg E.D., Griffin J.J. The sediments of the northern Indian Ocean // Deep-Sea Res. 1970. V. 17. P. 513–537.
- 29. Gromet L.P., Dymek R.F., Haskin L.A., Korotev R.L. The "North American shale composite": Its compilation, major and trace element characteristics // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1984. V. 48. P. 2469– 2482.
- Guieu C., Shevchenko V.P. Dust in the Ocean // Encyclopedia of Marine Geosciences / Eds. Harff J. et al. Dordrecht: Springer Science+Business Media, 2016. P. 203–208.
- Kepkay P.E. Particle aggregation and the biological activity of colloids // Marine Ecology Project Series. 1994. V. 109. P. 293–304.
- Komar P.D., Morse A.P., Small L.F., Fowler S.W. An analysis of sinking rates of natural copepod and euphausiid fecal pellets // Limnol. Oceanogr. 1981. V. 26. P. 172–180.
- 33. Lim B., Cachier H. Determination of black carbon by chemical oxidation and thermal treatment in recent marine and lake sediments and cretaceous-tertiary clays // Chem. Geol. 1996. V. 131. P. 143–154.
- 34. Lisitzin A.P. Sediment fluxes, natural filtration and sedimentary systems of a "Living Ocean" // Russian Geology and Geophysics. 2004. V. 45. № 1. P. 12–43.
- 35. *Pacyna J.M.* Source inventory for atmospheric trace metals // Atmospheric particles. IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems / Eds. Harrison R.M., van Grieken R. N.Y.: Wiley and Sons, 1998. P. 385–423.

ОКЕАНОЛОГИЯ том 58 № 5 2018

- 36. *Rosen H., Novakov T., Bodhain B.A.* Soot in the Arctic // Atmos. Environ. 1981. V. 15. P. 1371–1374.
- Rudnick R.L., Gao S. Composition of continental crust // Tretise on Geochemistry / Eds. Holland H.D., Turekian K.K. V. 3. The Crust. Amsterdam, Boston: Elsevier Pergamon, 2004. P. 1–64.
- Shelley R.U., Morton P.L., Landing W.M. Elemental ratios and enrichment factors in aerosols from the US-GEOTRACES North Atlantic transects // Deep-Sea Res. II. 2015. V. 116. P. 262–272.
- Shevchenko V. Aerosols over the Russian Arctic seas // Seabed Morphology of the Russian Arctic Shelf / Ed. Nikiforov S. New York: Nova Science Publishers, 2010. P. 87–92.
- 40. Sholkovitz E.R., Church T.M., Arimoto R. Rare earth element composition of precpiyation, precipitation particles, and aerosols // J. of Geophys. Res. 1993. V. 98. № D11. P. 20587–20599.

# Chemical Composition of the North Atlantic Aerosols V. N. Lukashin, A. A. Klyuvitkin, V. A. Bobrov, O. M. Dara, V. P. Shevchenko

New data on the chemical composition of insoluble fraction of aerosols in marine boundary layer over different climatic zones of the North Atlantic (temperate humid, arid and semiarid, Equatorial humid) are presented. The material for this study was obtained in 12 expeditions. Aerosols were collected using mesh method, which consists in trapping aerosols by nylon meshes on the course of the vessel. Aerosols over the North Atlantic consist of lithogenic, biogenic and anthropogenic particles brought from different regions, resulting in differences in their concentrations and mineral and chemical composition. Significant (more than order of magnitude) enrichment of aerosols by Cu, Cd, Zn, Pb, Sb, and Se is associated with anthropogenic pollution.