Фосфор и кремний как маркеры переноса пылевого аэрозоля над Черноморским регионом

Д. В. Калининская, А. В. Вареник, А. С. Папкова

Морской гидрофизический институт РАН, Севастополь, 299011, Россия
E-mails: kalinskaya_d_v@mail.ru, alla_chaykina@mail.ru, hanna.papkova@gmail.com

В работе представлен анализ данных по содержанию PO_4^{3-} и SiO_3 в пробах атмосферных осадков, отобранных в районе Крымского побережья. Показано, что при экстремальных значениях основных оптических характеристик аэрозоля (высоких значениях аэрозольной оптической толщины (АОТ) и низких значениях параметра Ангстрема) наблюдается повышение значений концентраций содержания PO_4^{3-} и SiO_3 . В результате исследований было определено, что концентрация фосфора и кремния при регистрации переноса пылевого аэрозоля в исследуемый регион может повышаться более чем в 10 раз. Комплексный анализ АОТ, данных обратных траекторий ВТА (Back Trajectory Analysis) по результатам моделей AERONET (Aerosol Robotic Network) и HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory model) подтвердил, что в дни, когда наблюдались концентрации PO_4^{3-} и SiO_3 , превышающие среднегодовое значение более чем в 10 раз, в 100 % случаев был зарегистрирован перенос пылевого аэрозоля со стороны пустыни Сахары и Сирийской пустыни. Существует тенденция к увеличению проявления респираторных заболеваний у человека в дни, характеризующиеся таким пылевым переносом. При этом мелкие фракции аэрозоля оказывают негативное воздействие и на людей, имеющих сердечно-лёгочные заболевания. Поднятие большого количества пылевого аэрозоля сильными восходящими потоками способствует переносу микробиоты и минеральных веществ, в том числе повышенных содержаний фосфора и кремния, на значительные расстояния. В результате вымывания этих соединений из атмосферы с осадками может изменяться соотношение Редфилда для водных экосистем.

Ключевые слова: фосфор, кремний, атмосферный аэрозоль, AERONET, HYSPLIT

Одобрена к печати: 17.05.2018

DOI: 10.21046/2070-7401-2018-15-3-217-225

Введение

Кремний является вторым после кислорода элементом, наиболее широко распространённым на Земле. Он не встречается в природе в свободном состоянии, но присутствует в виде оксида (кремнезём) или силиката (полевошпат, каолинит и т.п.) в песке, горной породе и глине.

Фосфор по своей важности не уступает азоту: он участвует в природном круговороте веществ и без него растительный и животный мир был бы совсем иным. Например, недавние исследования подтвердили (Koren et al., 2006), что плодородие джунглей Амазонки обеспечивает фосфор из высохшего озера на территории Чада (впадина Боделе): ветер поднимает над Сахарой шлейф из пыли и песка, который затем перемещается на тысячи километров к западу и оседает в бассейне Амазонки.

Фосфор также может быть лимитирующим биогенным элементом в открытом океане. В работе (Mahowald et al., 2008) утверждается, что минеральные аэрозоли являются основным (82 %) источником общего фосфора в глобальном масштабе.

В работе (Migon et al., 1999) рассматривалось влияние поступления фосфора с атмосферными выпадениями в западной части Средиземного моря. Для оценки содержания биологически доступного фосфора определяли потоки растворённого и взвешенного фосфора в осадках. Было показано, что источником растворённого фосфора в значительной степени является сжигание биомассы и мусора в процессе антропогенной деятельности, в то же время основной источник взвешенного фосфора — пыль из Сахары.

Наличие в атмосфере взвешенных частиц фосфора и кремния также может влиять на альбедо системы «земля — атмосфера» и, соответственно, существенно влиять на климат (Ridgwell, Watson, 2002). Таким образом, очень важно вовремя осуществлять мониторинг концентрации кремния и фосфора в приземном аэрозоле. Атмосферные осадки — это инструмент очищения атмосферы (Еремина, 2013), поэтому изучение их химического состава является удобным методом мониторинга состояния атмосферы.

Цели и задачи данного исследования:

1. Проанализировать изменчивость значений концентраций содержания PO_4^{3-} и SiO_2 в пробах атмосферных осадков, отобранных на территории Черноморского региона, при экстремальных значениях основных оптических характеристик аэрозоля.
2. Проанализировать изменчивость значений концентрации фосфора и кремния в атмосферных осадках при регистрации переноса пылевого аэрозоля в исследуемый регион.

Приборы и материалы

С 2004 по 2016 г. на территории Черноморского гидрофизического полигона (пос. Качивели) производился отбор проб атмосферных выпадений с использованием осадкомера Третьякова. В 2016 г. был установлен автоматический сборник атмосферных осадков (АСО) (рис. 1), соответствующий требованиям ВМО (Всемирная метеорологическая организация). Основной режим работы АСО — дежурный. В этом режиме собирающая осадки воронка плотно закрыта. При попадании на датчик индикатора осадков капли воды или снежинки крышка перемещается в положение «открыто». После высыхания индикатора осадков с задержкой 2 мин крышка возвращается в положение «закрыто», и устройство переходит в дежурный режим ожидания осадков.

Отобранные пробы анализировались на содержание в них биогенных элементов, в том числе неорганического фосфора и кремния, в Морском гидрофизическом институте РАН.

Как известно, одним из важных факторов, влияющих на атмосферную диффузию, является свойство загрязнения. Если выбросы содержат крупные частицы аэрозолей, то под действием силы тяжести они осаждаются вблизи источника выбросов или при наличии сильных

восходящих потоков могут переноситься на значительные расстояния на большой высоте, постепенно осаждаясь по ходу движения потока (Калинская, 2012). Вещества, способные адсорбироваться на мелких частицах аэрозолей, с одной стороны, легче подвергаются химическим превращениям, а с другой — могут способствовать коагуляции или служить ядрами конденсации с более быстрым стоком их из атмосферы.

Согласно механике аэрозолей, скорость коагуляции пылевых частиц пропорциональна их концентрации. Коагуляция пылевых частиц ускоряется во влажном воздухе, так как адсорбционная плёнка влаги увеличивает силы сцепления между частицами при столкновениях (Фукс, 1955).

Так как фосфор и кремний входят в состав минеральной пыли пустынь, именно эти минералы могут служить маркерами, подтверждающими наличие переноса пылевого аэрозоля в исследуемый регион.

Рис. 1. Автоматический осадкосборник (АСО)

Результаты и обсуждение

Среднегодовое за 2010–2015 гг. значение концентрации составило 1,22 μM для фосфатов и 2,25 μM для кремния. При расчёте этих величин были исключены данные по концентрации SiO_3 за 2010 г. и PO_4^{3-} за 2015 г. Это связано с тем, что в эти годы были выявлены даты с экстремально высокими значениями концентраций: 05.06.2015 концентрация PO_4^{3-} составила 408,51 μM ; 14.09.2010 концентрация SiO_3 составила 284,51 μM , что превышает среднегодовые значения более чем в 100 раз.

При анализе отобранных проб атмосферных осадков были зафиксированы даты, когда содержание в них неорганического фосфора и кремния было наибольшим. Особенный интерес представляют случаи, когда концентрация исследуемых веществ превышает среднегодовую величину более чем в 10 раз. Именно для этих дат проанализированы значения спектрального хода аэрозольной оптической толщины (АОТ) и спутниковые изображения. В *таблице* представлено количественное содержание PO_4^{3-} и SiO_3 в атмосферных осадках за исследуемый период.

Количественное содержание PO_4^{3-} и SiO_3 за 2010–2014 гг., подтверждённое данными фотометров CIMEL (до 2015 г.) и SPM (с 2015 г. по н. в.) на станции Севастополь

Дата	PO_4^{3-} , μM	SiO_3 , μM	Дата	PO_4^{3-} , μM	SiO_3 , μM
03.06.2010	—	20,66	04.09.2014	15,07	4,9
23.06.2010	8,87	—	01.06.2015	91,33	15,11
14.09.2010	—	284,51	05.06.2015	408,51	43,76
16.01.2011	—	11,65	12.06.2015	131,59	15,33
11.02.2012	—	25,83	19.06.2015	68,05	15,53
30.03.2012	—	11,61	25.06.2015	16,10	6,25
19.04.2012	2,33	16,22	03.07.2015	24,94	4,07
09.08.2014	19,03	7,4	15.07.2015	41,54	7,42
17.08.2014	24,86	5,5	13.05.2016	27,96	4,29

При анализе *таблицы* видно, что некоторые значения отличаются в 10 раз, а в исключительных случаях и в 400 раз по сравнению со среднегодовым значением. Полученные данные доказывают, что в Черноморском регионе ежегодно регистрируются аномально высокие концентрации фосфора и кремния, что может привести к негативным последствиям.

Для дат с завышенными значениями концентраций PO_4^{3-} и SiO_3 был проанализирован массив данных международной сети AERONET (Aerosol Robotic Network) для станции Севастополь на наличие в эти дни измерений основных характеристик атмосферного аэрозоля до и после выпадения осадков. При наличии в пробах осадков большого количества крупных частиц (более 5 μm) можно типизировать аэрозоль, выпавший в осадок (пылевой, горячей биомассы и др.) и сравнить получившийся результат с типизацией аэрозоля по данным анализа основных оптических характеристик посредством AERONET.

Анализ величин аэрозольной оптической толщины, полученных на станции Севастополь во время регистрирования повышенных концентраций фосфора и кремния, с величинами АОТ, полученными на других Черноморских станциях, показал, что и на других станциях в исследуемые дни наблюдались завышенные значения АОТ на всех длинах волн. Таким образом, информация о повышенном содержании минералов (см. *таблицу*) бралась из аккумуляции данных CIMEL по станциям Galata_Platform (Болгария), Eforie (Румыния), Gloria (Румыния) за 2015–2016 гг.

Среднее значение АОТ на длине волны 500 нм за 2007–2015 гг. (АОТ (500)) составило 0,22. В то же время значение АОТ (500), равное 0,52, полученное как среднее для дней с аномально высокими значениями концентраций PO_4^{3-} и SiO_3 , более чем в два раза превышает среднегодовое значение за весь исследуемый период (*рис. 2*, см. с. 220).

Рис. 2. Среднее значение АОТ в моменты аномально высокого содержания PO_4^{3-} и SiO_3 в Черноморском регионе в период с 2010 по 2014 г. и среднее за весь исследуемый диапазон времени

Для дней с максимальным превышением среднегодового значения концентрации PO_4^{3-} и SiO_3 был проведён анализ основных оптических характеристик аэрозоля на Черноморских станциях и станциях на побережье Средиземного моря, максимально близко расположенных к Чёрному морю.

Одним из методов регистрации переноса в регион нетипичного аэрозоля является анализ обратных траекторий на различных высотах, а также анализ спутниковых изображений, на которых могут быть заметны такие явления, как пылевая буря или локализация дыма от пожаров, сильно влияющие на характеристики атмосферы.

Анализ обратных траекторий для дат с высокой концентрацией PO_4^{3-} и SiO_3 проводился по данным международной сети AERONET (<http://aeronet.gsfc.nasa.gov/>) и модели HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory model, <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>). При обработке использовались результаты расчёта обратных траекторий: 1) полученных Томом Кушера (Tom Kucsera) в лаборатории NASA (The National Aeronautics and Space Administration) на основе данных GMAO (Global Modeling Assimilation Office) и NCEP (National Centers for Environmental Prediction), предоставляемых на сайте AERONET; 2) полученных на основе анализа данных модели HYSPLIT — системы для расчёта траекторий воздушного потока, а также комплексного переноса, дисперсии, химического преобразования и моделирования осадков. Эта модель предоставляет анализ обратных траекторий для определения происхождения воздушных масс и установления отношений «источник — рецептор».

Так как в пробе атмосферных осадков, отобранных 05.06.2015, было зарегистрировано превышение среднегодовой концентрации PO_4^{3-} в 400 раз, необходимо было обнаружить источник или причину такого избытка фосфора.

Данные обратных траекторий как по модели AERONET, так и HYSPLIT показали наличие переноса со стороны Сирийской пустыни (рис. 3, см. с. 221).

Анализ спутникового изображения Terra MODIS за 05.06.2015 также подтвердил наличие пылевого переноса со стороны юго-запада, распространяющегося в направлении Чёрного моря (рис. 4, см. с. 221).

С 2016 г. информацию об атмосферной загрузке пылевым аэрозолем можно получить посредством данных изображений со спутника Aqua, поэтому были проанализированы спутниковые снимки за 13.05.2016, когда концентрация по PO_4^{3-} превышала среднегодовое значение более чем в 20 раз. На рис. 5 (см. с. 222) представлено спутниковое изображение, на котором виден перенос аэрозольной массы, где определено значительное количество пылевого аэрозоля.

Согласно таблице, максимальное значение концентрации SiO_3 за весь исследуемый период наблюдалось 14.09.2010. Анализ обратных траекторий по данным AERONET и HYSPLIT показал наличие переноса со стороны пустыни Сахара в этот день (рис. 6, см. с. 222).

Рис. 3. Обратные траектории перемещения воздушных масс, полученные при помощи модели HYSPLIT (а); семидневные обратные траектории по данным AERONET (б). Проба атмосферных осадков за 05.06.2015

Рис. 4. Спутниковое изображение Terra Modis за 05.06.2015

Анализ основных оптических характеристик за 14.09.2010 и предыдущие дни показал, что наибольшие значения АОТ в этом месяце наблюдались 09.09.2010 (среднедневное значение АОТ (500) составляет 0,52), 13.09.2010 (0,6) и 14.09.2010 (0,4). Такие значения АОТ более чем в два раза превышают среднегодовое на этой длине волны за исследуемый период.

Рис. 5. Спутниковое изображение переноса пылевого аэрозоля со стороны Сахары, зарегистрированного посредством Aqua (инфракрасного зонда AIRS) 13.05.2016

Рис. 6. Семидневные обратные траектории переноса воздушных масс за 14.09.2010 по данным моделирования: а — модели AERONET; б — модели HYSPLIT. Проба атмосферных осадков за 14.09.2010

Ранее (Калинская, 2012) было показано, что перенос пылевого аэрозоля может наблюдаться не только в течение суток, но и на протяжении 3–7 дней. Поэтому проявление экстремумов за неделю до 14.09.2010 подтверждает наличие сильного переноса пылевого аэрозоля в исследуемый регион.

Рис. 7. Дневное распределение АОТ (500) и параметра Ангстрема за 13.05.2016 (а); распределение частиц по размерам за 13.05.2016 (б)

Наличие крупных аэрозольных частиц в атмосфере можно определить по изменчивости ещё одной характеристики атмосферного аэрозоля — параметра Ангстрема (α). Чем ниже этот параметр, тем более крупные частицы можно обнаружить в атмосфере над исследуемым регионом (Кондратьев и др., 1983). Среднегодовое значение параметра Ангстрема за исследуемый период составило 1,22, однако за 13.09.2010 его значение оказалось равным 0,51, что соответствует преимущественному содержанию крупнодисперсной взвеси. Анализ кривой распределения частиц по размерам также подтверждает наличие крупных аэрозольных частиц в этот день (рис. 7).

Комплексный анализ АОТ, а также данных обратных траекторий по результатам моделей AERONET и HYSPLIT подтвердил, что наблюдавшиеся в атмосферных осадках повышенные концентрации PO_4^{3-} и SiO_3 , превышающие среднегодовое значение более чем в 10 раз, в 100 % случаев определялись переносом пылевого аэрозоля со стороны пустыни Сахара и Сирийской пустыни.

Закключение

Анализ полученных данных по содержанию PO_4^{3-} и SiO_3 в пробах атмосферных осадков, отобранных в районе Крымского побережья, показал, что при экстремальных значениях основных оптических характеристик аэрозоля (высоких значений АОТ и низких значений параметра Ангстрема) наблюдаются повышенные значения содержания PO_4^{3-} и SiO_3 .

В результате исследований было определено, что концентрация фосфора и кремния при переносе пылевого аэрозоля в исследуемый регион может повышаться более чем в 10 раз. Комплексный анализ АОТ, а также обратных траекторий по результатам моделей AERONET и HYSPLIT подтвердил, что наблюдавшиеся в атмосферных осадках повышенные концентрации PO_4^{3-} и SiO_3 , превышающие среднегодовое значение более чем в 10 раз, в 100 % случаев определялись переносом пылевого аэрозоля со стороны пустыни Сахара и Сирийской пустыни.

Пылевой аэрозоль влияет на климат, здоровье человека, а также на природные экосистемы. В частности, существует тенденция к увеличению проявления респираторных заболеваний у человека в дни, характеризующиеся таким пылевым переносом. При этом мелкие фракции аэрозоля оказывают негативное воздействие и на людей, имеющих сердечно-лёгочные заболевания. Поднятие большого количества пылевого аэрозоля сильными восходящими потоками способствует переносу микробиоты и минеральных веществ, в том числе и повышенных содержаний фосфора и кремния, на значительные расстояния. В результате вымывания этих соединений из атмосферы с осадками может изменяться соотношение Редфилда для водных экосистем. Всё это обуславливает актуальность исследований атмосферного аэрозоля, его оптических, микрофизических и пространственно-временных характеристик.

Работа выполнена в рамках программ государственного задания МГИ РАН по темам № 0827-2014-0010 и № 0827-2014-0011.

Авторы благодарят Тома Кушера (Tom Kucsera), Брента Холбена (Brent Holben) и группу Жене Фельдмана (Gene Feldman) из НАСА за расчёты данных ВТА, обработку измерений, полученных на севастопольской станции AERONET, за возможность использования качественных данных фотометрических измерений.

Литература

1. Еремина И. Д. Мониторинг химического состава атмосферных осадков по наблюдениям метеорологической обсерватории МГУ // *Альтернативная энергетика и экология*. 2013. № 6-2(128). С. 80–87.
2. Калининская Д. В. Исследование особенностей оптических характеристик пылевого аэрозоля над Чёрным морем // *Екологічна безпека прибережної та шельфової зон та комплексне використання ресурсів шельфу*. 2012. № 26(2). С. 151–162.
3. Кондратьев К. Я., Москаленко Н. И., Поздняков Д. В. Атмосферный аэрозоль. Л.: Гидрометеиздат, 1983. 224 с.
4. Фукс Н. А. Механика аэрозолей. М.: АН СССР, 1955. 353 с.
5. Koren I., Kaufman Y., Washington R., Todd M., Rudich Y., Martins V., Rosenfeld D. The Bodélé depression: a single spot in the Sahara that provides most of the mineral dust to the Amazon forest // *Environmental Research Letters*. IOP Publishing Ltd, 2006. V. 1. No. 1. P. 1–5.
6. Mahowald N. M., Jickells T. D., Baker A. R., Artaxo P., Benitez-Nelson C. R., Bergametti G., Bond T. C., Chen Y., Cohen D. D., Herut B., Kubilay N., Losno R., Luo C., Maenhaut W., Mcgee K. A., Okin G. S., Siefert R. L., Tsukuda S. Global distribution of atmospheric phosphorus sources, concentrations and deposition rates, and anthropogenic impacts // *Global Biogeochemical Cycles*. 2008. V. 22. Iss. 4. P. GB4026.
7. Migon C., Sandroni V. Phosphorus in rainwater: partitioning, inputs and impact on the surface coastal ocean // *Limnology and Oceanography*. 1999. V. 44. P. 1160–1165.
8. Ridgwell A., Watson A. Feedback between aeolian dust, climate, and atmospheric CO_2 in glacial time // *Paleoceanography*. 2002. V. 17. No. 4. P. 1059. DOI: 10.1029/2001PA000729.

Phosphorus and silicon as markers of dust aerosol transfer over the Black Sea region

D. V. Kalinskaya, A. V. Varenik, A. S. Papkova

Marine Hydrophysical Institute RAS, Sevastopol 299011, Russia

E-mails: kalinskaya_d_v@mail.ru, alla_chaykina@mail.ru, hanna.papkova@gmail.com

The analysis of data on the content of PO_4^{3-} and SiO_3 in atmospheric precipitation samples collected in the Crimean coast is represented. With extreme values of the main optical characteristics of the aerosol (high values of aerosol optical thickness (AOT) and low values of Angstrom parameter), an increase in the concentrations of PO_4^{3-} and SiO_3 contents is observed. As a result, it was determined that the concentration of phosphorus and silicon in recording the transfer of dust aerosol to the investigated region could increase by more than 10 times. The analysis of AOT, the backward trajectory data of the BTA (Back Trajectory Analysis) based on the results of the AERONET (Aerosol Robotic Network) models and the HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory model) confirmed that on days when concentrations of PO_4^{3-} and SiO_3 exceeded the annual average the value is more than 10 times, in 100 % of cases, the transfer of dust aerosol from the Sahara and the Syrian deserts was recorded. Probability of increasing the manifestation of respiratory diseases in humans on days characterized by such dust transfer is high. In this case, fine aerosol fractions have a negative impact on people with cardiopulmonary diseases. The elevation of a large amount of dust aerosol by strong ascending currents promotes the transfer of microbiota and minerals, including elevated phosphorus and silicon contents, over considerable distances.

Keywords: phosphorus, silicon, atmospheric aerosol, AERONET, HYSPLIT

Accepted: 17.05.2018

DOI: 10.21046/2070-7401-2018-15-3-217-225

References

1. Eremina I. D., Monitoring khimicheskogo sostava atmosferykh osadkov po nablyudeniym meteorologicheskoi observatorii MGU (Monitoring chemical composition of atmospheric precipitation according to observations in meteorological observatory of Moscow State University), *Al'ternativnaya energetika i ekologiya*, 2013, Vol. 6, No. 2, pp. 80–87.
2. Kalinskaya D. V., Issledovanie osobennostei opticheskikh kharakteristik pylevogo aerolya nad Chernym morem (A research of features of optical characteristics of a dust aerosol over the Black Sea), *Ekologichna bezpeka priberezhnoi ta shelfovoї zon ta kompleksne vikoristannya resursiv shelfu*, 2012, Vol. 26, No. 2, pp. 151–162.
3. Kondrat'ev K. Ya., Moskalenko N. I., Pozdnyakov D. V., *Atmosfernyi aerol' (Atmospherical aerosol)*, Leningrad: Gidrometeoizdat, 1983, 224 p.
4. Fuks N. A., *Mekhanika aerolei (Mechanics of aerosols)*, Moscow: AN USSR, 1955, 181 p.
5. Koren I., Kaufman Y., Washington R., Todd M., Rudich Y., Martins V., Rosenfeld D., The Bodélé depression: a single spot in the Sahara that provides most of the mineral dust to the Amazon forest, *Environmental Research Letters*, IOP Publishing Ltd, 2006, Vol. 1, No. 1, pp. 1–5.
6. Mahowald N. M., Jickells T. D., Baker A. R., Artaxo P., Benitez-Nelson C. R., Bergametti G., Bond T. C., Chen Y., Cohen D. D., Herut B., Kubilay N., Losno R., Luo C., Maenhaut W., Mcgee K. A., Okin G. S., Siefert R. L., Tsukuda S., Global distribution of atmospheric phosphorus sources, concentrations and deposition rates, and anthropogenic impacts, *Global Biogeochemical Cycles*, 2008, Vol. 22, Issue 4, pp. GB4026.
7. Migon C., Sandroni V., Phosphorus in rainwater: partitioning, inputs and impact on the surface coastal ocean, *Limnology and Oceanography*, 1999, Vol. 44, pp. 1160–1165.
8. Ridgwell A., Watson A., Feedback between aeolian dust, climate, and atmospheric CO_2 in glacial time, *Paleoceanography*, 2002, Vol. 17, No. 4, p. 1059, DOI: 10.1029/2001PA000729.