

ХИМИЯ В ИНТЕРЕСАХ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ

Главный редактор: академик РАН Николай Захарович Ляхов, Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128.
Тел: 8(383)3324002. Факс: 8(383)3322847. E-mail: lyakhov@solid.nsc.ru

Ответственный секретарь: Светлана Васильевна Леонова, Издательство Сибирского отделения РАН, Морской проспект, 2, Новосибирск 630090.
Тел.: 8(383)3300570. Факс: 8(383)3308649. E-mail: csd@sibran.ru

Редакционная коллегия

Л. К. Алтунина, д-р техн. наук, Институт химии нефти СО РАН, Томск.

Г. Н. Аношин, д-р геол.-мин. наук, Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, Новосибирск.

Н. М. Бажин, д-р хим. наук, Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, Новосибирск.

В. М. Бузник, академик РАН, Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, ГНЦ РФ, Москва.

Р. А. Буянов, чл.-кор. РАН, Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск.

В. В. Гончарук, академик НАН Украины, Институт коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского НАН Украины, Киев.

А. В. Душкин, д-р хим. наук, Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск.

З. Р. Исмагилов (заместитель главного редактора), чл.-кор. РАН, Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово.

С. В. Ларионов, д-р хим. наук, Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск.

И. И. Лиштван, академик НАН Беларуси, Институт природопользования НАН Беларуси, Минск.

С. В. Морозов, канд. хим. наук, Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск.

Г. Л. Пашков, чл.-кор. РАН, Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск.

В. Н. Сильников, д-р хим. наук, Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН, Новосибирск.

В. К. Станкевич, д-р хим. наук, Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН, Иркутск.

Т. Г. Толстикова, д-р биол. наук, Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск.

В. П. Федин, чл.-кор. РАН, Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск.

Н. В. Чесноков, д-р хим. наук, Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск.

Е. Ю. Шиц, канд. техн. наук, Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск.

Э. Э. Шульц, д-р хим. наук, Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск.

Ю. М. Юхин, д-р хим. наук, Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск.

В. А. Яковлев, д-р хим. наук, Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск.

Научный журнал издается с июня 1993 г. Учредители – Сибирское отделение РАН, Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН. В журнале публикуются оригинальные научные сообщения и обзоры по химии процессов, представляющих основу принципиально новых технологий, создаваемых в интересах устойчивого развития, или усовершенствования действующих, сохранения природной среды, экономии ресурсов, энергосбережения. Рубрикатор журнала содержит следующие разделы:

- безотходные и малоотходные химические процессы;
- вторичные химические продукты и их использование;
- химия без растворителей;
- энергосбережение в химической промышленности;
- химические методы получения синтетических топлив;
- химия объектов среды обитания человека;
- химические аспекты безопасности, в том числе нанообъектов;
- природные химические индикаторы глобальных изменений окружающей среды;
- химия природных и биологически активных соединений;
- медицинская химия;
- краткие сообщения;
- письма в редакцию;
- научные дискуссии;
- страничка молодого ученого;
- свободная трибуна;
- хроника.

Журнал выходит 6 раз в год на русском и английском (электронная версия) языках.

Оформить подписку на русский вариант журнала можно в агентстве “Роспечать” (подписной индекс в каталоге 73457). Адрес журнала в Internet: www.sibran.ru/journals/KhUR. Доступ к электронной версии английского варианта (адрес в Internet: www.sibran.ru/en/journals/KhUR) в 2001–2012 гг. бесплатный.

© Сибирское отделение РАН, 2014

© Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 2014

© Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 2014

© Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, 2014

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

²Государственный 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.

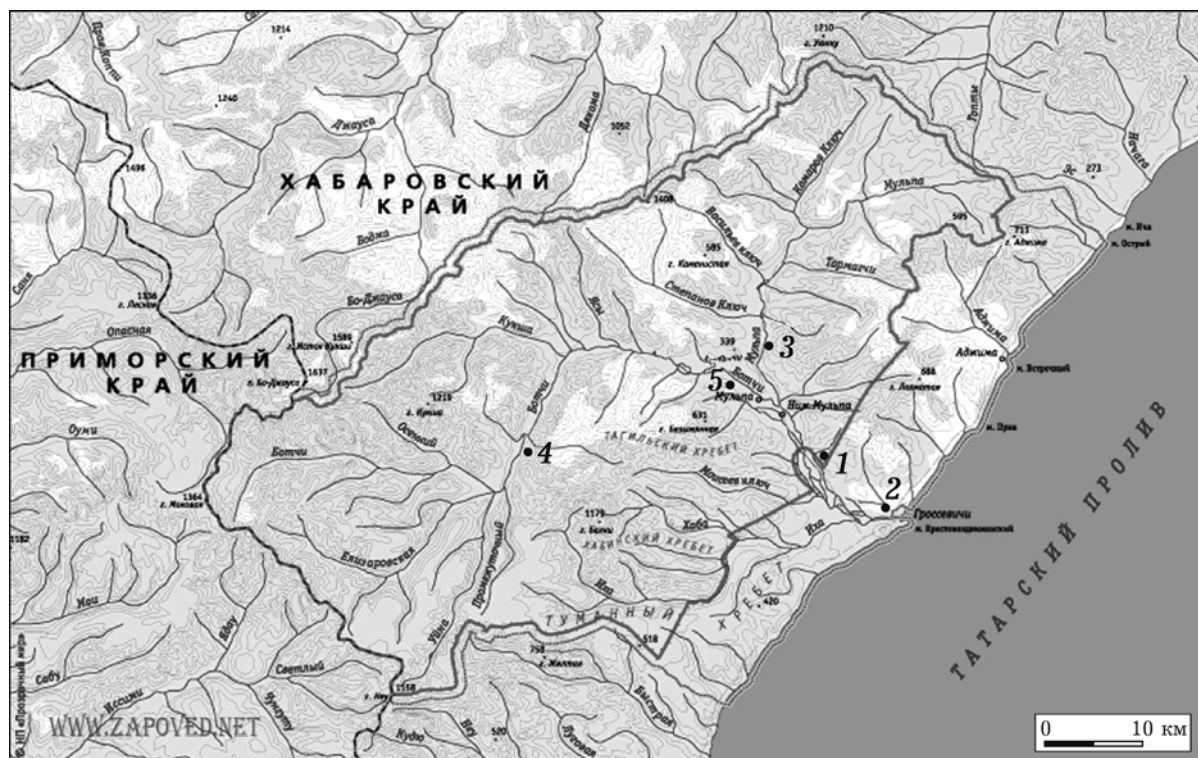


Рис. 1. Карта-схема мест отбора проб снега на территории Ботчинского заповедника (взято с сайта www.zapoved.net). Обозн. см. табл. 1.

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. Мульпы, 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 $36\,341\text{ см}^2/\text{см}^3$ (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

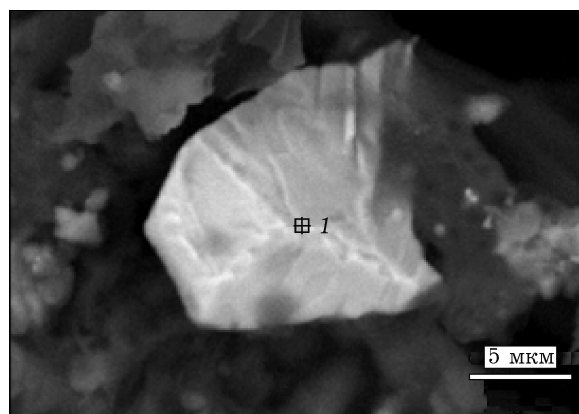


Рис. 2. Микроснимок Fe–Ti-содержащей частицы (ильменит) в пробе № 2. Длина измерительного отрезка 5 мкм; ЭДР-спектр см. табл. 4.

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 %).

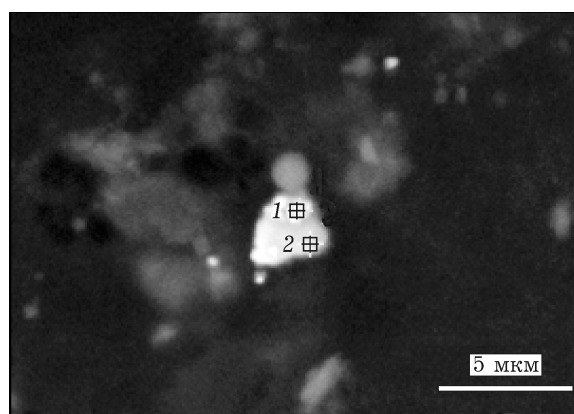


Рис. 3. Микроснимок W–Ti-содержащей частицы в пробе № 3. Длина измерительного отрезка 5 мкм; ЭДР-спектр см. табл. 5.

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

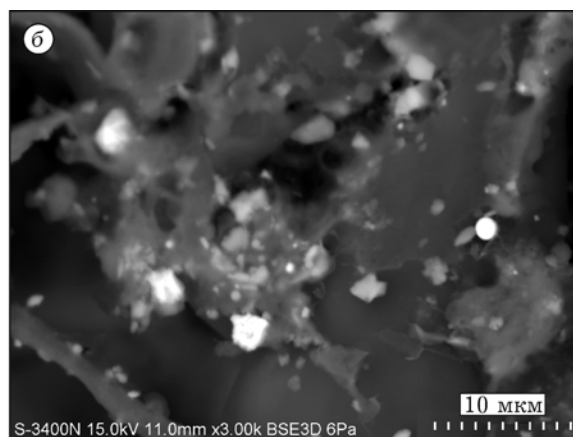
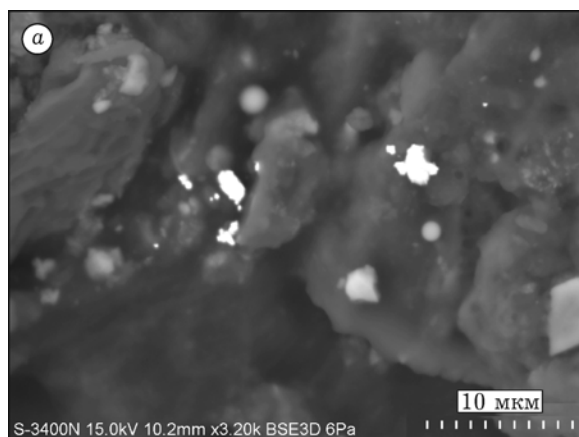


Рис. 4. Микроснимки W–Ti- и Fe–Ti-содержащих частиц в пробах № 3 (а) и 4 (б). Длина измерительного отрезка, мкм: 10 (а) и 40 (б); снимки сделаны в режиме отраженных электронов.