

В.А. Оболкин, Н.А. Кобелева, Т.В. Ходжер, С.Ю. Колмогоров

## Элементный состав нерастворимой фракции зимних атмосферных выпадений в некоторых районах Южного Прибайкалья

*Лимнологический институт СО РАН, г. Иркутск*

Поступила в редакцию 16.02.2004 г.

Представлены результаты исследования элементного состава твердых нерастворимых взвесей снежного покрова в некоторых городах и сельских районах юга Иркутской области, южного Байкала, а также в районе фоновой ст. Монды. Оценены величины концентрации в снежном покрове 21 химического элемента. Показано, что твердые нерастворимые примеси в снеговой воде менее обогащены тяжелыми металлами, чем атмосферный аэрозоль. Это указывает на то, что значительная часть антропогенных примесей, осаждающихся на снег из атмосферы, переходит в раствор в процессе таяния снега. Определены элементы, которые могут служить трассерами атмосферных выбросов основных, крупных городов региона.

Снежный покров является удобным естественным планшетом для сбора проб суммарных (сухих и влажных) атмосферных выпадений нескольких зимних месяцев. Пробы снежных колонок уже давно используются для изучения химического состава, количества и пространственного распределения атмосферных выпадений различных химических веществ. Однако до сих пор, в большинстве случаев, анализ ограничивался только определением химического состава снеговой воды (т.е. состава растворимых веществ), и очень мало внимания уделялось анализу состава нерастворимой или мало растворимой фракции атмосферных выпадений. В то же время такие данные важны для получения более полного представления о миграции отдельных химических элементов, например тяжелых металлов, в различных природных средах.

Ниже представлены результаты исследования многоэлементного состава проб твердых нерастворимых взвесей, взятых из снежного покрова в нескольких районах юга Иркутской области с разной степенью антропогенного влияния. Особое внимание уделено южной части оз. Байкал.

### Материал и методы анализа

Пробы снега отбирались в феврале–марте 2001 и 2002 гг. Всего было собрано и проанализировано около 500 проб в районах с разной степенью антропогенного влияния (рис. 1). Наиболее чистые фоновые условия представлены ст. Монды, промышленные районы — пробами снега, взятого в гг. Иркутск, Байкальск, Слюдянка. Пос. Листвянка, долины р. Переемная, Снежная, Хара-Мурин и Утулик могут быть отнесены к сельским условиям.

Пробы снеговой воды фильтровались через стандартные (47 мм) мембранные фильтры с диаметром



Рис. 1. Район исследования

пор 0,45 мкм. Собранная на фильтрах взвесь анализировалась на элементный состав методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения (РФА-СИ), на установке Института ядерной физики СО РАН, г. Новосибирск. Детальное описание метода можно найти в [1].

### Обсуждение результатов

На рис. 2 представлены концентрации 21 химического элемента, содержащегося в твердых частицах, взвешенных в снеговой воде (далее для простоты будем называть их просто «взвесью»). Из рис. 2 видно, что при общей схожести элементного состава взвесей из разных районов концентрации их существенно различаются, в частности между городскими условиями (Иркутск) и фоновыми (Монды) — почти на порядок величины. В сельских районах (Листвянка) и малых городах (Слюдянка) концентрации элементов имеют промежуточные значения. Существенное

превышение концентрации кальция в районе Слюдянки по сравнению с концентрацией в Иркутске, очевидно, связано с тем, что в этом районе уже многие годы идет интенсивная добыча мрамора открытым способом.



Рис. 2. Средний элементный состав твердой взвеси снежного покрова некоторых районов юга Восточной Сибири

Однако столь значительные различия в концентрациях элементов во взвесах не могут быть полностью обусловлены влиянием антропогенных выбросов. В частности, чрезвычайно низкие концентрации элементов во взвесах на ст. Монды могут быть, в первую очередь, связаны с высотным расположением станции. Следует также иметь в виду, что концентрации элементов в этом случае являются относительными величинами и зависят не только от загрязненности воздуха, но и от количества выпавшего снега. Поэтому для сравнения разных по абсолютному количеству атмосферных выпадений районов используют величину накопления элементов на единице площади, которая определяется как произведение концентрации элемента на влагозапас снежного покрова. Такие оценки для некоторых пунктов Южного Байкала приведены в табл. 1.

Район г. Байкальска резко выделяется большими величинами накопления всех элементов в снежном покрове. На остальных участках побережья Южного Байкала накопление элементов близко по величине к данным, полученным ранее [2] для прилегающих к озеру горных склонов хребта Хамар-Дабан. Накопление элементов в твердых взвесах снежного покрова в горах оказалось на 10–50% меньше, чем на побережье. Причем максимальные различия отмечены для типично антропогенных элементов As, Sr, Mn.

Основным источником атмосферного аэрозоля континентальных районов являются почвы и земная кора, и, как следствие, взаимное соотношение элементов в атмосферных аэрозолях из разных районов мира очень близко и соответствует таковому для земной коры [3–5]. В связи с этим на фоне абсолютных концентраций элементов часто затруднительно оценить вклад антропогенной составляющей, и для такого анализа дополнительно используют так называемый «фактор обогащения» элементов в атмосферных примесях по отношению к земной коре или почвам.

Идея использования фактора обогащения заключается в том, что соотношение элементов в атмосферных примесях, имеющих почвенное происхождение, должно соответствовать соотношению этих элементов в почвах и земной коре. Расчет фактора обогащения  $\Phi_{об}$  проводится относительно одного из наиболее распространенных в почвах и земной коре элементов: обычно это такие элементы, как Si, Al, Fe, Sc. В данной работе расчеты велись по отношению к железу:

$$\Phi_{об} = (X/Fe)_{взвесь} / (X/Fe)_{земн.кора}$$

где X — элемент, для которого рассчитывается  $\Phi_{об}$ .

Таблица 1

Накопление элементов в твердых взвесах снежного покрова в зимний период 2001/02 г., мг/м<sup>2</sup>

Элемент	Байкальск	Долины рек				хр. Хамар-Дабан (по Кокорину и Политову [2]*)
		Утулик	Хара-Мурин	Снежная	Переямная	
K	7,3	3,4	2,2	2,8	1,1	—
Ca	40,1	5,7	3,5	4,5	3,2	—
Ti	3,0	0,9	1,0	1,1	0,6	1,0
V	0,14	0,05	0,05	0,08	0,04	—
Cr	0,08	0,025	0,037	0,039	0,037	—
Mn	3,4	0,19	0,17	0,28	0,12	0,09
Fe	29,1	8,7	10,2	20,6	8,1	9,0
Ni	0,083	0,027	0,032	0,043	0,031	—
Cu	0,26	0,07	0,07	0,09	0,07	0,05
Zn	0,44	0,08	0,07	0,07	0,05	0,04
Ga	0,023	0,001	—	0,024	0,023	—
As	0,015	—	—	0,005	—	0,008
Se	0,0206	0,0024	0,0004	—	—	—
Br	0,0026	0,0024	0,002	0,0016	0,001	—
Rb	0,03	0,02	—	0,02	—	—
Sr	0,39	0,07	0,06	0,18	0,04	0,03
Y	0,078	0,012	0,018	0,019	0,011	—
Zr	0,22	0,05	0,06	0,07	0,05	0,03
Nb	0,011	0,003	0,002	0,004	0,004	—
Mo	—	0,001	—	0,002	—	0,01
Pb	0,09	0,02	0,04	0,04	0,02	0,03

\* Данные, приведенные в [2] в г/км<sup>2</sup>, для включения в табл. 1 переведены в мг/м<sup>2</sup>.

Согласно этой формуле фактор обогащения атмосферной примеси, имеющей почвенное происхождение, должен быть близок к единице. В действительности при переносе примесей из почвы в атмосферу определенные элементы обогащаются в той или иной степени за счет природных процессов и химических свойств соединений (фракционирование, летучесть). Несмотря на это, полезным свойством факторов обогащения является то, что они отличаются большим постоянством и большей чувствительностью, чем концентрации, к влиянию других (не почвенных) источников, например антропогенных.

На рис. 3 приведены факторы обогащения элементов во взвесьях для трех населенных пунктов и для сравнения — в зимних аэрозолях. Данные по аэрозолям были получены в 1995/96 г. также методом РФА-СИ [6].

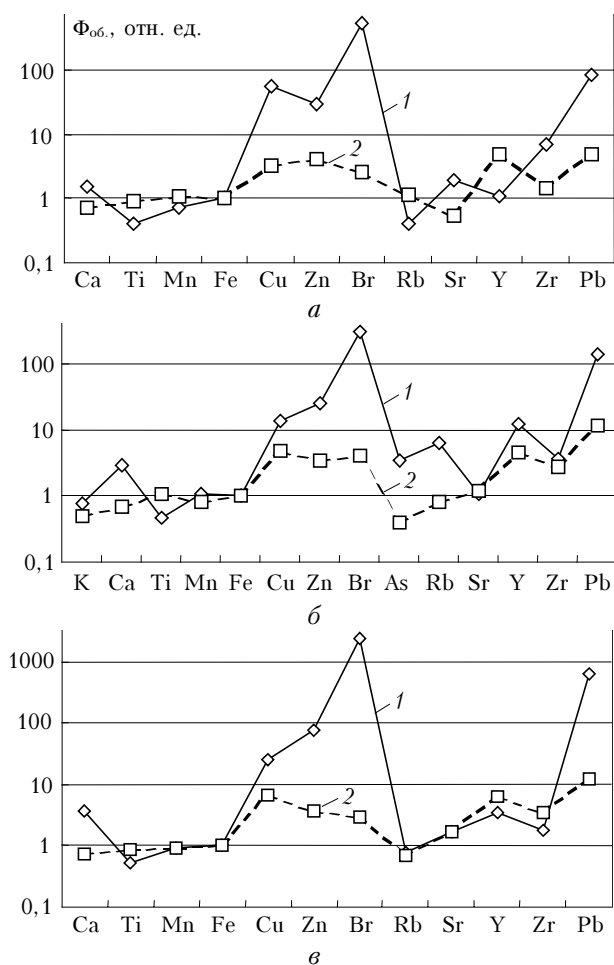


Рис. 3. Факторы обогащения элементов в аэрозолях и твердой взвеси снежного покрова на станциях: а — Монды; б — Листвянка; в — Иркутск. Кривая 1 — аэрозоли, 2 — взвесь

Первое, что обращает на себя внимание (рис. 3), — это значительно большее обогащение элементов в атмосферных аэрозолях, по сравнению со взвесью, такими элементами, как Ca, Cu, Zn, As, Br, Pb. Это означает, во-первых, что атмосферный аэрозоль значительно более загрязнен антропогенными примесями, чем твердые нерастворимые частицы снежного покрова, и, во-вторых, что большая часть накапливаемых

в снежном покрове атмосферных выпадений переходит в растворенное состояние после таяния снега.

Из анализа рис. 3 следует также, что некоторых элементов (Br, Pb) в Иркутске (по сравнению с фоновыми районами) больше как в аэрозолях, так и во взвесьях, и поэтому можно сделать вывод, что они частично обусловлены местными антропогенными источниками. Обычно Br и Pb связывают с выхлопами автотранспорта. Оценить вклад местных антропогенных источников в накопление химических элементов во взвесьях снеговой воды можно, сравнив факторы обогащения элементов в Иркутске с факторами обогащения в Мондах (будем считать Модны фоновым районом, где в атмосфере преобладает глобальный фон почвенных и антропогенных примесей). Это сравнение приведено в табл. 2. Видно, что во взвесьях, собранных в Иркутске и Листвянке, элементы Cu, Br, Sr, Zr, Pb заметно более обогащены (от 1,5 до 3 раз) по сравнению со взвесьями из фоновых районов, и это превышение может быть отнесено на счет вклада антропогенных источников Иркутска и Листвянки. Для аэрозолей эти отношения будут, по-видимому, многократно выше.

Таблица 2

Отношение факторов обогащения некоторых элементов твердых взвесей снежного покрова в Иркутске и Листвянке к факторам обогащения элементов в Мондах

Станция	Ca	Ti	Mn	Cu	Zn	Br	Sr	Y	Zr	Pb
Иркутск/ Монды	1,0	1,0	0,8	2,1	0,9	1,1	3,1	1,4	2,4	2,5
Листвянка/ Монды	1,0	1,2	0,8	1,5	0,85	1,6	2,2	0,9	1,9	2,3

Соотношение между элементами в аэрозольных примесях над промышленными центрами часто используется в качестве трассеров дальнего переноса их атмосферных выбросов [3–5]. В связи с этим представляет интерес рассмотреть возможность использования для этих целей соотношения элементов в твердых взвесьях снежного покрова. Для этого сначала нужно выявить элементы, специфичные для рассматриваемых здесь крупных населенных пунктов — источников (Иркутск, Байкальск, Слюдянка), а затем проследить их наличие в твердых взвесьях снежного покрова окружающих сельских и фоновых районов. Поскольку соотношение элементов для всех пунктов выглядит очень похожим (см. рис. 2), а концентрации сильно различаются, то для облегчения выявления специфичных элементов была выполнена нормировка концентраций в каждом пункте на Fe и затем на концентрации элементов в самом чистом районе Монды. Полученные отношения должны быть близки к единице для элементов, имеющих только какие-то общие, региональные источники, и существенно превышать единицу, если имеется влияние местного источника. Результаты таких оценок представлены в табл. 3 (приведены только элементы с наибольшими отклонениями от единицы). Согласно полученным соотношениям для Байкальска наиболее специфичны Se, Mn, Sr, Ca, Zn, Cu, для Иркутска — Nb, Mo, Sr, Zr, As и Слюдянки — Ca и Sr.

Таблица 3

Относительное превышение содержания химических элементов в твердых взвешях снежного покрова в некоторых районах Прибайкалья по сравнению с фоновыми условиями

Станции, реки	Ca	Mn	Cu	Zn	As	Se	Sr	Zr	Nb	Mo	Pb
<b>Байкальск</b>	<b>2,63</b>	<b>5,84</b>	<b>2,52</b>	<b>2,62</b>	0,75	<b>8,16</b>	<b>3,26</b>	1,99	1,99	—	2,34
Хара-Мурин	0,66	0,83	2,02	1,16	—	0,44	1,51	1,57	1,27	—	3,32
Снежная	0,42	0,68	1,28	0,61	0,32	—	2,17	0,86	0,97	2,39	1,68
Переменная	0,49	0,76	2,37	1,02	—	—	1,34	1,51	2,41	—	2,33
<b>Иркутск</b>	1,01	0,81	2,06	0,91	<b>2,09</b>	2,46	<b>3,02</b>	<b>2,96</b>	<b>4,55</b>	<b>3,64</b>	2,53
Листвянка	0,94	0,77	1,49	0,84	1,09	1,15	2,14	2,36	3,11	1,75	2,66
<b>Слюдянка</b>	<b>6,69</b>	0,98	1,91	1,75	1,33	1,87	<b>6,27</b>	2,33	3,5	1,99	1,91
Утулик	1,24	1,08	2,3	1,57	—	3,19	1,83	1,63	1,66	1,26	1,92

Корреляционный анализ между пунктами-источниками и пунктами-рецепторами показывает, что влияние Байкальска по твердым нерастворимым взвешам снежного покрова прослеживается только в районе р. Утулик (корреляция  $R = 0,5$ ). Это может означать, что специфичные нерастворимые примеси в атмосфере г. Байкальска находятся в основном в крупных частицах и поэтому не разносятся далеко от источника. Влияние г. Иркутска, наоборот, прослеживается на обширной территории: в Листвянке ( $R = 0,84$ ) и несколько слабее — в пунктах р. Переменная ( $R = 0,72$ ) и Снежная ( $R = 0,55$ ), расположенных напротив долины р. Ангары, по которой возможен перенос в этот район выбросов Иркутско-Ангарского промышленного узла. Хотя, скорее всего, источником этих выпадений является некий смешанный региональный фон атмосферных примесей, включающий в себя выбросы многих природных и антропогенных источников, расположенных вверх по долине р. Ангары, а не только выбросы Иркутска. Выбросы г. Слюдянка не прослеживаются ни в одном из исследованных районов, т.е. выпадают в основном вблизи самого города.

Повышенное содержание стронция в твердых взвешах снежного покрова в Слюдянке (в два-три раза выше, чем в других пунктах) в основном связано с мрамором, добываемым вблизи населенного пункта.

## Выводы

1. Большинство химических элементов, накапливаемых в снежном покрове, переходит в растворенное состояние при таянии снежного покрова. Особенно это касается ряда металлов, присутствие

которых в атмосфере наиболее часто связывают с антропогенными выбросами (As, Zn, Cu, Br, Pb и др). Типично почвенные элементы большей частью остаются в нерастворенном состоянии (Ti, Mn, Fe и ряд редкоземельных элементов).

2. Растворимая часть атмосферного аэрозоля и атмосферных выпадений значительно более загрязнена антропогенными примесями, чем остающиеся после таяния снега нерастворимые примеси.

3. Ареал распространения загрязняющих веществ от г. Иркутска проявляется на обширной территории по долине р. Ангары. Влияние гг. Байкальска, Слюдянки, ввиду орографической изолированности этих районов, выявлено на ограниченной территории.

1. *Baryshev V.B., Kulipanov G.N., Skrinisky A.N.* X-Ray. Fluorescent Elemental Analysis // Handbook of Synchrotron Radiation. 1991. V. 3. P. 639–688.
2. *Кокорин А.О., Политов С.В.* Поступление загрязняющих веществ из атмосферы с осадками в Южном Прибайкалье // Метеорол. и гидрол. 1991. № 1. С. 48–54.
3. *Rahn K.A.* The chemical composition of the atmospheric aerosol: Technical Report. University of Rhode Island. 1976. 265 p.
4. *Lowenthal D., Rahn K.* Regional sources of pollution aerosol at Barrow, Alaska during winter 1979–80, as deduced from elemental tracers // Atmos. Environ. 1985. V. 19. N 12. P. 2011–2024.
5. *Swietlicki E.* European source region identification of long range transported ambient aerosol based on PIXE analysis and related techniques. Lund, Sweden. 1989. 139 p.
6. *Khodzher T.V., Obolkin V.A., Potemkin V.L., Bufetov N., Tomza U., Rahn K.A.* A study of trace elements in atmospheric aerosols of the Eastern Siberia using neutron activation and synchrotron radiation X-ray fluorescence analysis // Nuclear instruments in Phys. Reseach. ELSIVIER. 2000. A 448. P. 413–418.

### *V.A. Obolkin, N.A. Kobeleva, T.V. Khodzher, S.Yu. Kolmogorov. Element composition of the insoluble fraction of winter atmospheric precipitation in some Southern Baikal regions.*

The results of investigations on the elemental composition of insoluble particles in snow cover at some cities and rural sites of the south part of Irkutsk region, as well as at background site Mondy are presented. The deposition values of 21 chemical elements accumulated in snow cover are estimated. It is shown that insoluble particles in snow water are less enriched by heavy metals than those in aerosols. This means that a significant part of anthropogenic admixtures being deposited on snow cover is transferred into solution during snow melting process. Some elements were identified as possible tracers of atmospheric emission of large cities in the region under study.