

Г.А. Ковальская

## Элементный состав атмосферных аэрозолей в массовых единицах как функция типа почвы, подвергшейся ветровой эрозии

Институт химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск

Поступила в редакцию 5.03.2001 г.

Предлагается после проведения элементного анализа осадка атмосферных аэрозолей на фильтрах проводить расчет концентраций элементов в массовых единицах (мкг/г или в процентном содержании элемента), используя для расчета величину навески на фильтре (массу собранного образца). Это позволяет непосредственно сравнить концентрации элементов в атмосферных аэрозолях с концентрацией в почве в сопоставимых величинах (единицах), что, в свою очередь, дает возможность анализа и оценки единичных отборов аэрозолей и выявления кратковременных локальных антропогенных источников.

### Введение

Химический состав атмосферных аэрозолей (АА) изменяется в широких пределах. Весьма информативной характеристикой АА является элементный состав, который получается с помощью элементного анализа образцов АА, собранных на фильтры. В результате проведения такого анализа получаем величину концентрации  $i$ -го химического элемента на рабочей части фильтра (мкг/см<sup>2</sup>). Дальнейшая интерпретация результатов элементного анализа, полученных в таком виде, проводится следующим образом.

1. При известном объеме прокачанного через фильтр воздуха концентрация  $C_i$   $i$ -го элемента выражается в виде массы в единице объема воздуха, т.е. имеет размерность [ML<sup>-3</sup>]. Величина  $C_i$  (нг/м<sup>3</sup>), обычно применяемая для характеристики химического состава аэрозолей, является функцией двух независимых переменных – количества частиц в единице объема атмосферы (массы всех аэрозольных частиц) и их химического состава. Из двух вышеупомянутых переменных, влияющих на величину концентрации элемента в атмосфере, преобладающей в каждый данный момент времени может быть как химический состав, так и величина навески.

2. Одним из широко применяемых методов интерпретации результатов элементного анализа АА является использование так называемого коэффициента обогащения (КО). Коэффициент обогащения представляет собой отношение концентрации  $i$ -го элемента в исследуемом объекте к концентрации того же элемента в объекте, с которым производится сравнение, т.е.  $КО = C_i/K_i$ . Естественно, концентрации должны быть выражены в одинаковых единицах измерения. Для того чтобы иметь возможность сравнивать химический состав АА либо с почвой, либо с литосферой, А. Кист [1] предложил использовать КО в следующей форме:

$$КО = (C_x/C_{оп})/(K_x/K_{оп}), \quad (1)$$

что представляет собой отношение концентраций исследуемого и опорного элементов в сопоставимой системе ( $C_x$  и  $C_{оп}$  соответственно) к отношению концентраций тех же элементов ( $K_x$  и  $K_{оп}$ ) в системе сравнения.

При таком подходе не имеет значения способ выражения концентраций. В нашем случае сопоставимой системой является АА, а системой сравнения либо литосфера, либо почва. В качестве опорного элемента чаще всего

применяются Fe, Al, Sc, Si, имеющие в основном почвенное или литогенное происхождение.

Использование КО не уменьшает количество независимых переменных, так как КО, в свою очередь, зависит от двух не связанных между собой величин: концентрации исследуемого элемента  $C_x$  и отношения концентраций опорного элемента в исследуемой системе и системе сравнения ( $C_{оп}/K_{оп}$ ).

Одним из основных условий корректного применения техники КО является постоянство концентрации опорного элемента [1]. Так, например, для аэрозолей вулканического происхождения опорным элементом выбран кремний. Измерения элементного состава магмы, изверженной лавы и пепла разных пород, которые являются основным источником вулканических аэрозолей, показали, что наибольшим постоянством отличается содержание двуокиси кремния (50–70%). Но даже при таком тщательном выборе опорного элемента (кремния) ошибка при расчете КО для большинства элементов равна примерно 20–30% [2].

Влияние нестабильности опорного элемента в исследуемой системе на величину КО может быть значительно уменьшено при усреднении результатов за некоторый период времени. Так, в работе [3] было показано преимущественно почвенно-эрозионное происхождение летних АА (1997 г.) на юге Новосибирской области при рассмотрении средних относительных концентраций химических элементов в АА за месяц наблюдений и сравнении полученных результатов с относительным содержанием элементов в литосфере.

Таким образом, существующие подходы интерпретации результатов элементного анализа АА не позволяют связать химический состав АА непосредственно с химическим составом почвы.

Статья посвящена расширению возможностей интерпретации результатов элементного анализа образцов атмосферных аэрозолей и является попыткой более детально связать элементный состав АА с элементным составом конкретной почвы.

### Химический состав аэрозолей в массовых единицах

Для того чтобы исключить влияние массового количества АА в единице объема, или отношения концентраций опорного элемента в сопоставимой системе и системе

сравнения на результат измерений концентрации химического элемента, предлагается после проведения элементного анализа осадка АА на фильтрах проводить расчет концентраций элементов в единицах мкг/г (или в процентном содержании элемента), используя для расчета величину навески на фильтре (массу собранного образца):

$$C_i = C_i^0 \cdot S/M, \quad (2)$$

где  $C_i$  – концентрация  $i$ -го элемента, мкг/г;  $C_i^0$  – концентрация того же элемента на рабочей части фильтра, мкг/см<sup>2</sup>;  $S$  – площадь рабочей части фильтра, см<sup>2</sup>;  $M$  – масса навески.

Это позволяет непосредственно сравнить концентрации элементов в АА с концентрацией в почве в сопоставимых величинах (единицах измерения), что в свою очередь дает возможность анализа и оценки единичных отборов аэрозолей и выявления кратковременных локальных антропогенных источников, т.е. получения некоторых дополнительных сведений об АА. Кроме того, появляется возможность связать биохимические закономерности в растениях, приводящие к миграции металлов из почвы в воздух через клеточные ткани растений [4], и параметры АА.

Сравнение поведения концентрации брома в образцах АА, собранных в течение месяца (каждый образец собирался в течение суток), дает представление о дополнительных возможностях предлагаемого подхода (рис. 1). Так, в точках 7–9 при сравнении с точками 21–23 при практически постоянном химическом составе АА (мкг/г) концентрация брома в атмосфере изменяется в 3–4 раза. В этом случае нельзя говорить о появлении дополнительных источников. В то же время повышение концентрации брома в точке 28 говорит о появлении дополнительного источника этого элемента (при средней концентрации в почве 50 мкг/г в АА мы имеем 280 мкг/г).



Рис. 1. Зависимость концентрация брома в традиционных (нг/м<sup>3</sup>, штриховая кривая) и в массовых (мкг/г, сплошная кривая) единицах от даты набора образца. Июль–август 1997 г. Карасук

Такой подход, при всей его привлекательности, до сих пор, насколько нам известно, не использовался, видимо, в связи с трудностями при измерении величины навески. Так, например, при мониторинге АА, проводи-

мом лабораторией дисперсных систем (ИХКиГ СО РАН), для получения навески 3–20 мг через фильтр прокачивается порядка 300 м<sup>3</sup> воздуха.

Ниже приведены результаты применения предлагаемого подхода к интерпретации результатов элементного анализа АА, собранных в летний период в пос. Ключи под Новосибирском, в Карасуке на юге Новосибирской области [5] и в пос. Завьялове (120 км от Новосибирска – сосновый бор). Элементный анализ проводился рентгенофлуоресцентным методом с использованием синхротронного излучения (РФА СИ) на станции элементного анализа Центра синхротронного излучения (ИЯФ СО РАН, накопитель ВЭПП-3).

## Связь химического состава аэрозолей с химическим составом конкретной почвы

Разнообразие отдельных типов почв, являющихся источником АА, по элементному составу в основном определяется характером подстилающих пород. При всем разнообразии элементного состава почв имеется ряд так называемых реперных элементов, концентрация которых характеризует тип почвы по общепринятой классификации [6, 7]. К этим элементам относятся титан, цирконий, стронций и железо. Минералы циркония, стронция и титана в почвах устойчивы к выветриванию (растворение в воде, гидратация, гидролиз, окисление, восстановление и т.д.) и присутствуют в почвах почти в неизменном виде. В [8] дан обзор геохимических аспектов поведения железа в почвах и отмечена возможность использовать характер его распределения для диагностики типа почвы, т.е. возможность использования железа также в качестве реперного элемента.

Во время экспедиции по Средней Оби летом 1999 г. был проделан следующий фактически модельный эксперимент. В течение 13 ч проводился набор атмосферных аэрозолей на фильтр АФА-ХА в непосредственной близости от сухого глинистого грунта в подветренной стороне в ясную погоду при скорости ветра 4–5 м/с. Результаты элементного анализа образцов АА (методом РФА СИ) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Элемент	Концентрация элементов, %	
	Глина	АА
S	0,3–0,24	0,35
Cl	0,016–0,018	0,15
K	2,3–2,7	0,95
Ca	2,2–2,5	3,2
<b>Ti</b>	<b>0,45–0,46</b>	<b>0,51</b>
V	0,013	0,027
Cr	0,01–0,009	0
Mn	0,002–0,13	0,67
<b>Fe</b>	<b>4,3–4,72</b>	<b>4,75</b>
Co	0,002	0,01
Ni	0,007–0,01	0,006
Cu	0,0045–0,0057	0,013
Zn	0,008–0,01	0,028
Rb	0,014–0,02	0,006
<b>Sr</b>	<b>0,046</b>	<b>0,049</b>
Y	0,0026–0,003	0,0026
<b>Zr</b>	<b>0,016–0,02</b>	<b>0,018</b>

Как видно из приведенных результатов, полученные концентрации реперных элементов (выделенно жирным) соответствуют данным для глины [1, 9].

Повышенное содержание марганца по сравнению с данными [1, 9] можно объяснить тем, что эксперимент проводился в северной части Западной Сибири, где известно высокое содержание соединений марганца в почве и воде. Глина же является хорошим адсорбентом металлов и их соединений. Данный эксперимент показал возможность установить связь элементного состава АА с элементным составом почвы, являющейся источником АА, при однократном наборе АА на фильтр.

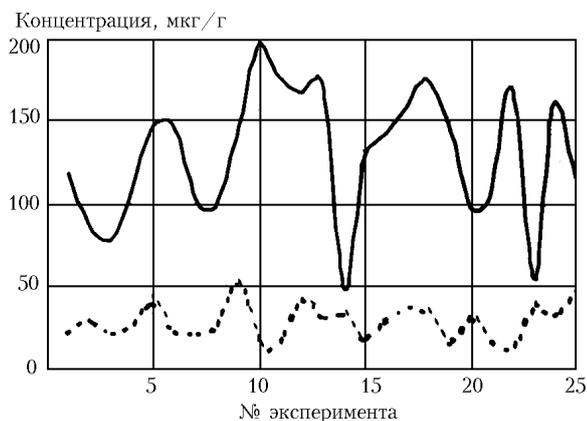


Рис. 2. Концентрация брома в массовых единицах в образцах АА, собранных в июле–августе 1998 г. одновременно в Ключах (штриховая) и Завьялове (сплошная кривая)

### Связь химического состава атмосферных аэрозолей с наличием растительности (на примере брома)

На рис. 2 приведена концентрация брома в образцах АА, собранных в пос. Ключи и Завьялово летом 1998 г. Если в Ключах содержание брома в АА близко к содержанию в почве (порядка 10–50 мкг/г), то в Завьялове концентрация значительно выше почвенной. Образцы аэрозолей в Завьялове собирались в обширном массиве соснового бора. Местность характеризуется отсутствием источников загрязнения атмосферы. В данном случае повышение содержания брома по сравнению с почвами связано, по-видимому, со свойством растительности накапливать бром в зеленых частях растений.

Элементный анализ хвои сосны, собранной в разное время, показывает присутствие там брома в количестве от 2 до 40 мкг/г. Бром и его соединения очень летучи и легко удаляются из растительных тканей в виде парогазовой фракции (особенно в жаркое время года), которая затем адсорбируется аэрозольными частицами почвенного происхождения, преимущественно глинистыми [6].

### Регистрация кратковременных антропогенных источников

1. При анализе образцов АА, собранных во время экспедиции по Средней Оби летом 1999 г., четко выявляется различие между образцами АА, собранными в грузовых портах, где на состав АА оказывают большое влияние выбросы в атмосферу продуктов сгорания топлива при работе речного транспорта, и на ненаселенных участках. Если предположить, что АА почвенно-эрозионного происхождения должны иметь концентрацию железа 2–3% (исходя из характеристик почв поймы Оби), то в грузовых портах почвенно-эрозионная составляющая иногда достигает всего 20–25%, что видно из анализа концентрации железа и наличия большого количества серы. Часть полученных результатов показана в табл. 2. В последней колонке приведена оценка количества почвенно-эрозионной составляющей.

2. На рис. 3 приведены результаты элементного анализа концентрации цинка в образцах АА, собранных в Ключах и Карасуке. Известно, что в разных видах почв содержание цинка составляет от 20 до 400 мкг/г.

Видно, что в Ключах концентрация цинка в осадке на фильтре стабильно равна 300–400 мкг/г, а в Карасуке наблюдаются ее резкие колебания. Это предположительно происходит в связи с близостью свинцово-цинкового металлургического комбината в Усть-Каменогорске. Так, в один из дней концентрация цинка достигала 2400 мкг/г. Такое большое отклонение от концентраций в почве можно объяснить лишь вкладом антропогенного источника. В Ключах в это же самое время наблюдался рост концентрации цинка, но в меньших размерах (до 1400 мкг/г). Анализ метеорологических условий в данный период времени, проведенный А.И. Смирновой, показывает возможность расположения источника на севере Казахстана.

Таблица 2

Дата	Место сбора АА	$C_{Fe}, \%$	$C_s, \%$	Почвенно-эрозионная составляющая, %
12.07	Река Томь вблизи Томска	0,57	5,4	25
14.07	Стоянка 3 км севернее Колпашева	1,61	0,6	70
15.07	Ночная стоянка, нет населенных пунктов	2,88	0,07	100
17.07	Стоянка в грузовом порту (Каргасок)	0,49	3,8	Менее 25
19.07	Между Каргаском и Александровским, толкач сзади	2,20	0,8	80
21.07	Севернее Александровского, в пути, ветер со стороны толкача	0,68	2,6	30

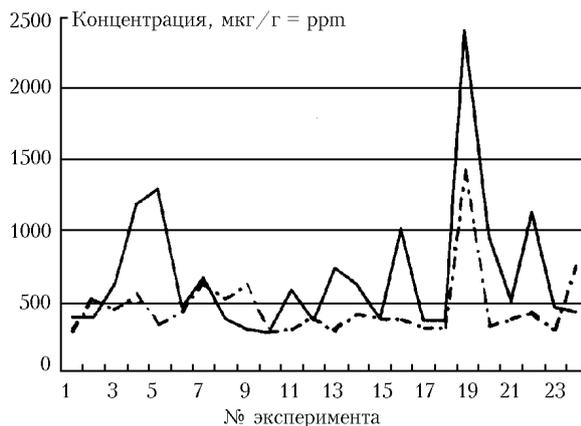


Рис. 3. Концентрация цинка в массовых единицах в образцах АА, собранных в июле–августе 1997 г. одновременно в Ключах (штриховая) и Карасуке (сплошная кривая)

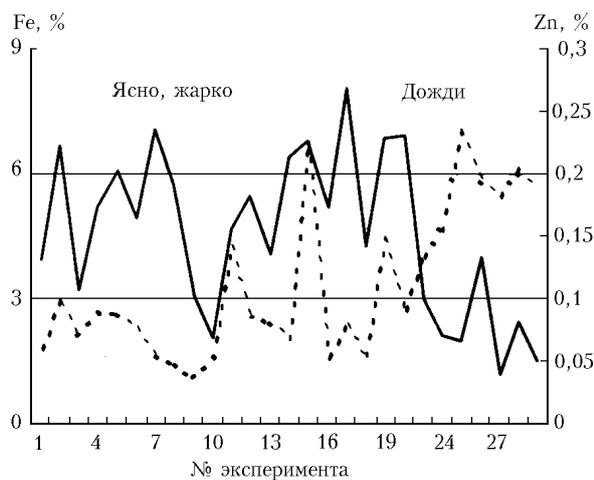


Рис. 4. Влияние погодных условий на концентрацию железа (сплошная) и цинка (штриховая кривая) в образцах АА, собранных в июле–августе 1998 г. в Завьялове

### Влияние погодных условий на химический состав аэрозолей

1. Процесс ветровой эрозии – весьма сложный и зависит в первую очередь от типа и морфологии почвы и погодных условий. На рис. 4 показаны результаты элементного анализа образцов АА, собранных в Завьялове в июле–августе 1998 г. Первые 20 дней стояла устойчиво сухая и жаркая погода со средними ветрами. Несмотря на то что в почвах юга Западной Сибири железа содержится 2,5–3%, в аэрозольных образцах в сухую погоду концентрация его увеличилась до 8%. В эксперименте 10 понижение концентрации вызвано ветром с Обского водохранилища, в то время как в остальные дни ветер дул со стороны суши. Затем в течение 10 дней обложных морозящих дождей концентрация железа в АА упала до 1–2%. Здесь же при-

ведены данные по цинку. Концентрация цинка сильно выросла в дождливый период. Из импакторных экспериментов [10] известно, что железо содержится в более крупных частицах в отличие от цинка. Таким образом, уменьшение в результате дождя количества крупных частиц и затруднение ветровой эрозии влажной почвы приводят к большему вкладу в химический состав АА мелких частиц.

2. Во время экспедиции по Средней Оби в 1999 г. был взят образец АА при очень сильном сухом шквальном ветре (до 25 м/с). Концентрация железа в образце достигла 15%, в то же время концентрация железа в образцах, собранных в том же районе, но при ветре 3–5 м/с, не превышала 2–3%.

Приведенные примеры показывают перспективность предлагаемого подхода, позволяющего расширить возможности интерпретации результатов элементного анализа АА.

### Выводы

Предлагаемый подход позволяет:

1) одновременно рассматривать явления в почве (химический состав, явления ветровой эрозии и т.д.) и параметры АА в приземном слое атмосферы в сопоставимых единицах;

2) достоверно оценивать связь АА с почвой при однократных измерениях, что, в свою очередь, позволяет анализировать единичные отборы проб АА, в том числе с точки зрения выявления кратковременных местных антропогенных источников;

3) рассчитывать коэффициент обогащения без использования опорного элемента.

Автор благодарен Г.И. Скубневской и А.И. Смирновой за полезные обсуждения.

Работа частично поддержана Интеграционным грантом СО РАН № 64.

1. Куст А.А. Феноменология биогеохимии и бионеорганической химии. Ташкент: Фан, 1987. 236 с.
2. Илев Л.С., Довгалюк Ю.А. Физика атмосферных аэрозольных систем. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2000. 258 с.
3. Koutsenogii K.P., Kovalskaya G.A., Smirnova A.I. A study of multielemental composition of atmospheric aerosols of Siberia by SRXRF method // Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. A. 2000. 448. P. 434–437.
4. Паничев Н.А. Источники, формы существования и методы определения металлов в атмосфере // Проблемы физики атмосферы. Вып. 20. Физика и химия атмосферных аэрозолей. СПб.: Изд-во СПбГУ, 1997. С. 81–96.
5. Куценогий К.П., Ковальская Г.А., Смирнова А.И., Макаров В.И., Киров Е.И., Золотарев К.В. Элементный состав АА Новосибирской области в летний период // Оптика атмосф. и океана. 1998. Т. 11. № 7. С. 729–732.
6. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 439 с.
7. Почвоведение / Под ред. В.А. Ковды, Б.Г. Романова. Ч. 1. Почва и почвообразование. М.: Высшая школа, 1988. 362 с.
8. Зонн С.В. Железо в почвах. М.: Наука, 1982. 207 с.
9. Перельман А.И. Геохимия. М.: Высшая школа, 1979. 423 с.
10. Koutsenogii P.K., Boufeto N.S., Smirnova A.I., Koutsenogii K.P. Elemental composition of atmospheric aerosols in Siberia // Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. A. 1998. V. 405. P. 546–549.

G.A. Kovalskaya. Element composition of atmospheric aerosol in mass units as function of the type of soil exposed to wind erosion.

It is suggested to calculate the concentration of elements in mass units (mg/g or percentage) after the element analysis of the sediment of atmospheric aerosols collected on filters and using the value of the weighed fraction on a filter. This allows one to compare the concentration of elements of atmospheric aerosols with that in soil in comparable units, what makes it possible to analyze and estimate the single aerosol samples and to reveal the momentary local anthropogenic sources.