

**В.Е. Павлов, И.А. Суторихин, И.В. Хвостов, Г.С. Зинченко**

## **Элементный состав аэрозоля, накапливаемого в снеговом покрове Алтайского края**

*Институт водных и экологических проблем СО РАН, г. Барнаул*

Поступила в редакцию 9.03.2006 г.

На основе экспериментальных данных установлена сохраняющаяся из года в год схема количественного распределения 12 химических элементов по концентрациям в пробах нерастворимого осадка в снежном покрове Алтайского края на территории 550×400 км. Приведены сводные данные по среднегеометрическим концентрациям элементов и дисперсиям их логарифмов. Отмечено существенное отличие найденного распределения от стандартного распределения элементов для литосферы. Представлены приближенные сведения о средних концентрациях «малых» элементов, подтверждающие вывод о мезомасштабной устойчивости распределения элементов в аэрозолях, накапливаемых в снеговом покрове.

Известно, что снеговой покров является хорошим накопителем атмосферного аэрозоля в течение всего зимнего периода [1, 2]. Поскольку в зимних условиях главные механизмы генерации континентальных естественных частиц в атмосферу — ветровая эрозия почв, срыв ветрами водных пузырьков с поверхности водоемов и выделение пылицы растительностью — отсутствуют, то возникают основания полагать, что в обжитых регионах типа Алтайского края накопленный в течение зимы в снеге аэрозоль будет иметь преимущественно антропогенную природу. Содержание аэрозольной примеси во всей толще снега обычно велико, что позволяет осуществить анализ ее элементного состава с хорошей точностью.

Исходя из вышесказанного, с целью изучения загрязненности пойм алтайских рек зимним аэрозодем в конце февраля — начале марта 2002–2004 гг. были проведены экспедиционные работы по отбору снеговых проб. Точки отбора были широко распределены по территории края, повторялись из года в год и находились как вблизи промышленных центров (Барнаул, Бийск, Рубцовск и др.), так и на существенном удалении от них, т.е. в условиях, близких к фоновым. Общее число образцов за три года составило 161.

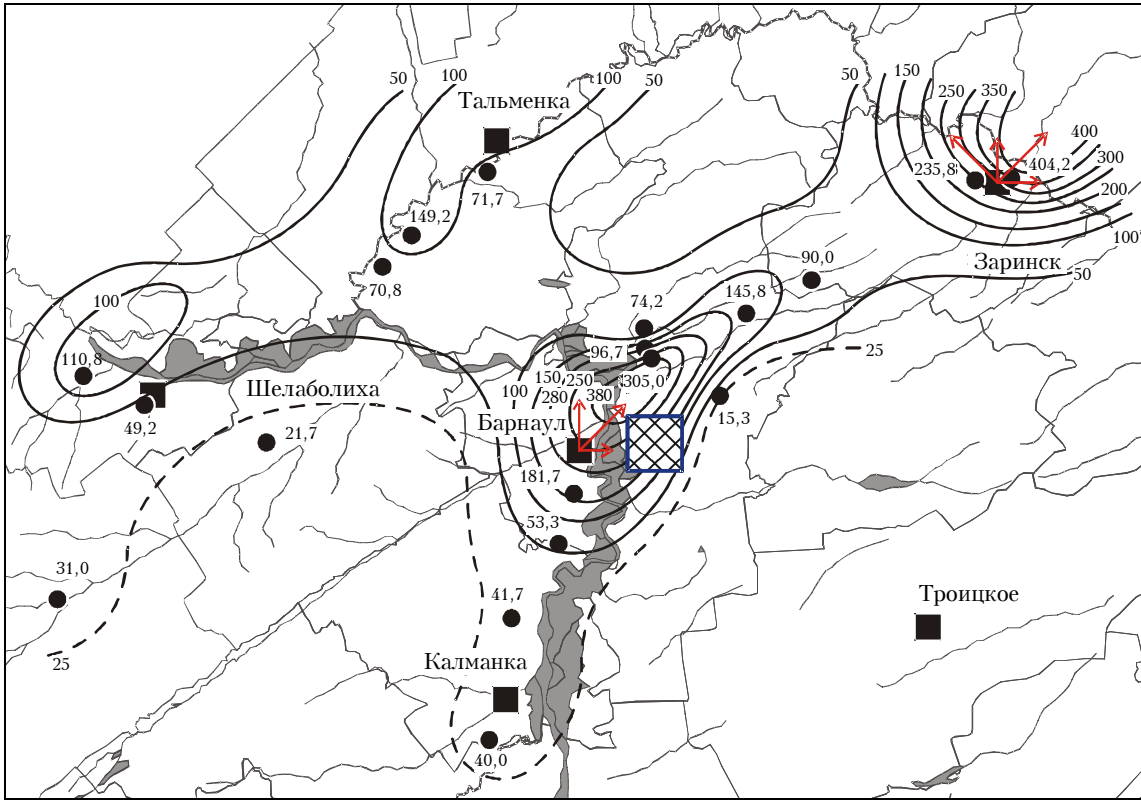
Керны снега площадью 20×20 см отбирались по методу «конверта» на всю глубину снежного слоя. Нижний, прилегающий к почве слой образца толщиной 1,5–2 см отсекался. Измерялись вес пробы и высота покрова. Образцы в лабораторных условиях помещались на фильтры «Ф» в воронки Бюхнера.

Процессы растапливания снега и фильтрации образующейся воды протекали, по сути, одновременно, что в существенной мере уменьшало потери некоторых элементов в аэрозолях в процессе их растворения. Такие потери могут быть особенно значимы, если частицы аэрозоля долго пребывают в подкисленной воде [3]. После сушки нерастворимый осадок (не менее 85% массы высушенной пробы)

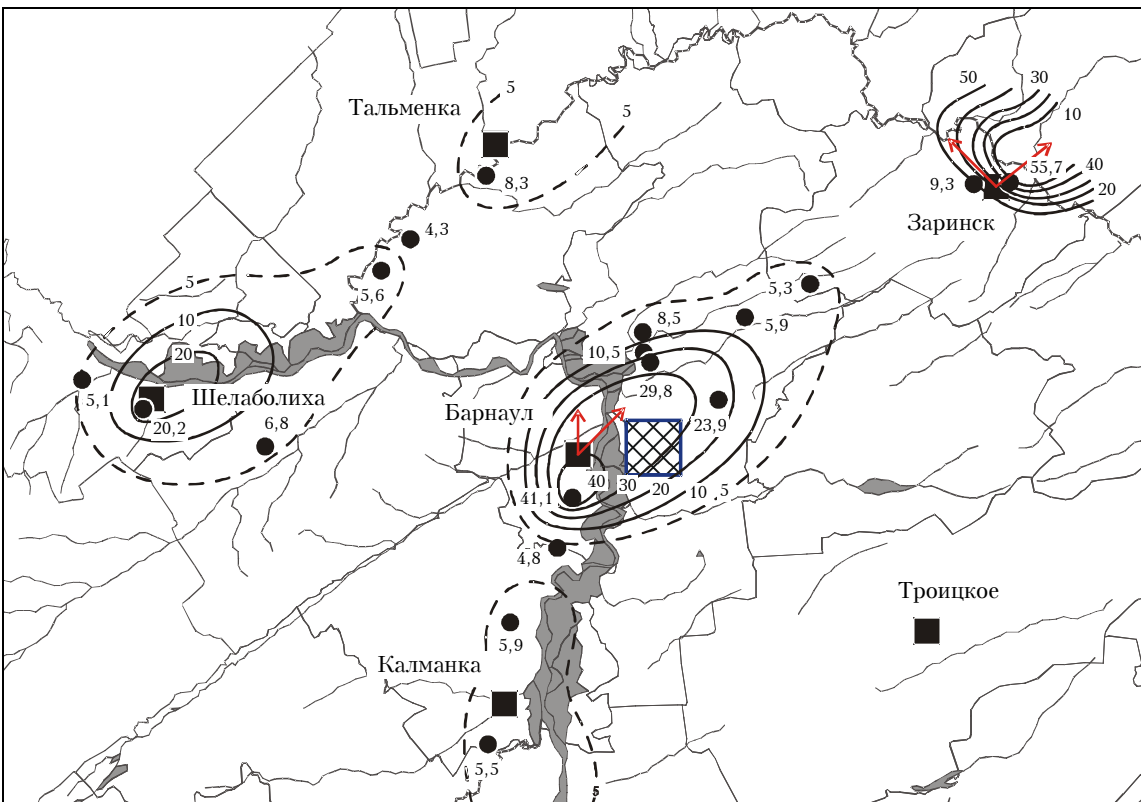
считался в стеклянные бюксы. Путем взвешивания проб определялись суммарные концентрации примесей в снеге на литр талой воды  $C$  (мкг/л). Затем из порошка прессовались специальные таблетки. Их анализ на содержание Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Sr, Pb, Ni, W, Co, As, Zr, Mo, Se, Y, Hg, Nb, Rb, Bi, Ga, Ge, Th и U выполнялся рентгенофлуоресцентным методом с использованием синхротронного излучения в Институте ядерной физики СО РАН. Этим же методом анализировался и элементный состав вещества, оставшегося на фильтрах. В итоге составлены таблицы суммарных концентраций элементов в пробах, рассчитанных на литр талой воды  $C$  (мкг/л) и на килограмм сухого вещества  $C^*$  (мг/кг). Полученные цифры в основном характеризуют крупную фракцию нерастворимых частиц, накопленных в снежном покрове в течение каждой из зим.

Обсуждение полученных результатов может быть проведено с двух позиций. Первая, общепринятая, состоит в оконтуривании территорий с примерно одинаковым содержанием примесей и, что особенно важно, в выявлении участков с повышенным содержанием токсикантов. Как правило, сильно загрязненные территории примыкают к городам и промышленным центрам. Примеры обработки таких зимних «следов» суммарных аэрозольных примесей в снеге на территории Алтайского края приведены на рис. 1.

При построении изолиний уровней концентрации выпадающих в снег веществ на местности учитывались направления и скорости господствующих ветров в каждую из зим. Зимой 2003 г. атмосферные процессы способствовали накоплению аэрозольных частиц в снеге, а зимой 2002 г. — наоборот, происходило их активное рассеяние и вынос за обследуемую территорию. Видно, что при повышенном загрязнении снежного покрова изолинии от отдельных источников смыкаются и накрывают обширные пространства.



*a*



*b*

Рис. 1. Интегральное загрязнение ( $\text{г}/\text{м}^2$ ) снежного покрова на восточных территориях Алтайского края в 2003 г. (а) и 2002 г. (б)

Выстраивая подобные пространственные распределения концентраций примесей, можно определить их количество на обширных площадях. Например, на заштрихованных квадратах размерами  $100 \text{ км}^2$  (рис. 1) общее количество накопленного в снеге нерастворимого вещества составило соответственно  $1,6 \cdot 10^7 \text{ кг}$  (рис. 1, а) и  $3,2 \cdot 10^6 \text{ кг}$  (рис. 1, б). Выполнение подобной детальной работы, направленной на изучение суммарного интегрального содержания аэрозоля в снежном покрове и распределения концентраций отдельных элементов по различным регионам, планируется нами в ближайшее время. Главной целью настоящей статьи является поиск таких общих характеристик зимнего аэрозоля, которые описывали бы его как единый объект на обширной территории всего Алтайского края ( $550 \times 400 \text{ км}$ ).

Подобные исследования по распределению концентраций некоторых химических элементов в атмосферном аэрозоле и взвешенном веществе вод океанов и рек уже проводились ранее [4–9]. Будем считать, что и суммарные концентрации загрязняющих веществ, и концентрации отдельных элементов в пробах снега представляют собой случайные величины. На рис. 2 представлено распределение числа проб по логарифмам концентраций суммарных примесей для трех зим на всей обследуемой территории. Аналогичный вид, близкий к нормальному логарифмическому, имеют функции распределения и для отдельных элементов. Поэтому в итоговых сведениях по распространенности химических элементов в снеговых образцах следует оперировать среднегеометрическими величинами концентраций и значениями дисперсий их логарифмов.

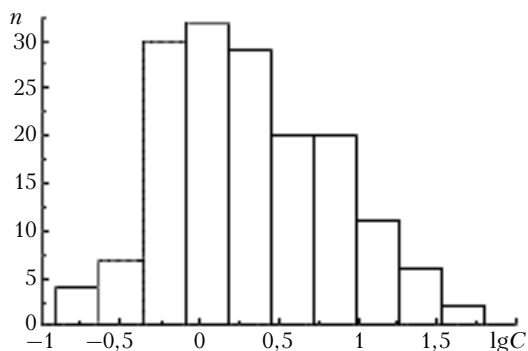


Рис. 2. Распределение числа проб по величинам логарифмов концентраций (мкг/л) для суммарных загрязнителей

Необходимость применения среднегеометрических величин при статистической обработке экспериментальных данных накладывает существенные ограничения на число анализируемых химических элементов. Из рассмотрения приходится исключать элементы, содержание которых используемым методом не может быть определено с приемлемой точностью. Обычно им аналитики приписывают нулевые значения концентраций:  $C_i = 0$ .

Можно пойти и другим путем: использовать в расчетах большее количество элементов, исключив при этом из рассматриваемого массива пробы

(и соответственно пункты отбора) с «нулевыми» концентрациями:  $C_i = 0$ . В этом случае теряется общность выводов, поскольку уменьшается число обследуемых пунктов.

Конкретно в нашем случае, если число последних сохранять на уровне 90%, то из 28 определявшихся элементов приходится ограничиться двенадцатью: Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Sr и Rb. Вычислим средние значения логарифмов концентраций этих элементов  $\overline{\lg C}$  последовательно для каждой из зим и сопоставим их между собой. Эти результаты и соответствующие среднеквадратические отклонения  $\Delta \lg C$  представлены на рис. 3. В расчетах использованы данные по содержанию элементов в 1 л талой воды, т.е. в мкг/л.

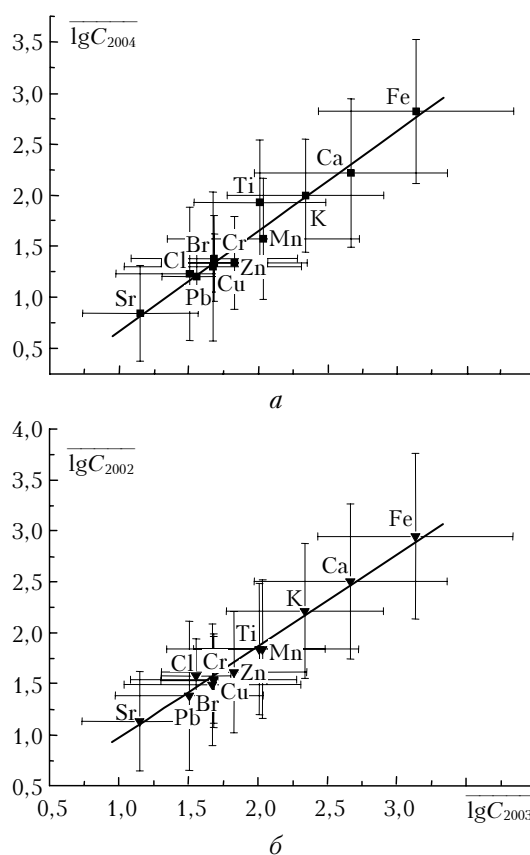


Рис. 3. Сопоставление логарифмов концентраций элементов в снежном покрове в 2003–2004 гг. (а) и в 2002–2003 гг. (б)

Сразу следует отметить хорошее сходство среднего элементного состава аэрозоля в течение зим 2002/03 и 2003/04 гг.: коэффициент корреляции  $r$  для логарифмов концентраций равен  $0,98 \pm 0,01$ . Тангенсы углов наклона соответственно составляют  $0,93 \pm 0,06$  и  $0,99 \pm 0,05$ , т.е. близки к единице. Это свидетельствует о том, что не только логарифмы, но и непосредственно сами среднегеометрические концентрации в пределах среднеквадратического разброса практически линейно связаны между собой. Большие значения среднеквадратических отклонений  $\Delta \lg C$

обусловлены сильными вариациями концентраций элементов в зависимости от места отбора проб. Действительно, весовое содержание нерастворимого осадка в образцах меняется в широких пределах: от 26 до 5500 мг/л. Сходный результат получается и при сравнении средних логарифмов концентраций элементов в снеге, рассчитанных на единицу массы сухого вещества  $C^*$  (мг/кг). Коэффициент корреляции  $r$ , как и в прежнем случае, остается равным 0,98, но среднеквадратические отклонения  $\Delta \lg C^*$  оказываются примерно в 2 раза меньше отклонений  $\Delta \lg C$ , которые приведены на графиках (см. рис. 3).

Столь значимые величины коэффициентов корреляции для средних логарифмов концентраций элементов в выпадающих на снег веществах возникают только при использовании в анализе экспериментальных данных, относящихся ко всей территории Алтайского края: число проб равно 51. Если же сопоставлять концентрации элементов в отдельных пробах (в мкг/л), взятых даже близко друг от друга на расстоянии нескольких километров и практически в одно и то же время, то значения  $r$  варьируют от 0,5 до 0,9, составляя в среднем около 0,7. Значения меньше 0,98 получаются и при сравнении логарифмов концентраций элементов в пробах, отобранных в одном и том же пункте в разные зимы: средняя величина  $r$  равна 0,86.

Совершенно особый интерес могут представлять результаты сопоставления концентраций элементов в пробах для случаев большого и малого содержания аэрозоля в снеговом покрове. Здесь можно поступить следующим образом. Используя функцию распределения числа проб по логарифмам массовых концентраций вещества (см. рис. 2), разделим их на две группы: слева и справа относительно максимума. Вычислим средние значения логарифмов концентраций химических элементов отдельно для каждой из групп в течение всех трех зим и сопоставим их между собой. Полученные результаты для 13 элементов приведены на рис. 4.

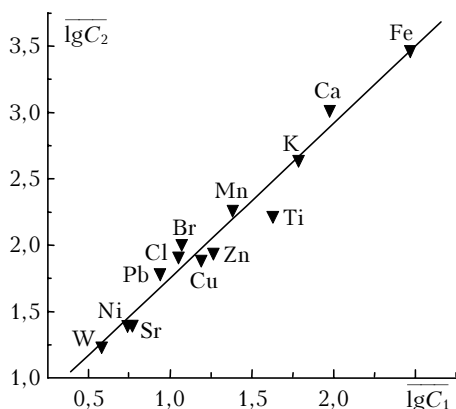


Рис. 4. Сопоставление средних логарифмов малых ( $C_1$ ) и больших ( $C_2$ ) концентраций элементов (мкг/л) в снеговых пробах по данным трехлетних измерений

Отчетливо видно сходство среднего элементного состава малозагрязненных и сильнозагрязненных

снеговых проб: коэффициент корреляции равен  $0,97 \pm 0,01$ . Это еще раз подтверждает высказанную выше мысль о том, что даже на больших расстояниях от городов и промышленных центров роль антропогенного фактора в накоплении аэрозольных примесей в снежном покрове в Алтайском крае весьма существенна.

В таблице приведены среднегеометрические концентрации  $C$  и  $C^*$  элементов, средние логарифмы концентраций  $\lg C$  и  $\lg C^*$ , а также среднеквадратические отклонения  $\Delta \lg C$  и  $\Delta \lg C^*$ , вычисленные для всех трех зим. Для сравнения в последнем столбце таблицы представлены средние величины концентраций исследуемых элементов в литосфере, так называемые кларки [10]. Сопоставляя их с нашими экспериментальными данными, т.е. столбцы 4 и 7, можно сделать следующий вывод. Средний элементный состав нерастворимых веществ в снежном покрове Алтайского края, устойчиво повторяющийся из зимы в зиму, существенно отличается от общей распространенности элементов в литосфере (коэффициент корреляции не больше 0,7). Расхождения для некоторых из элементов превышают порядок.

Осредненные во времени и пространстве геохимические характеристики загрязнителей снега в Алтайском крае

Элемент	C, мкг/л			C*, мг/кг			Кларк
	C	$\lg C$	$\Delta \lg C$	C*	$\lg C^*$	$\Delta \lg C^*$	
	1	2	3	4	5	6	7
Sr	11	1,04	0,47	42	1,63	0,30	230
Pb	24	1,37	0,62	86	1,94	0,31	16
Cl	28	1,45	0,32	107	2,03	0,09	170
Br	31	1,49	0,67	118	2,07	0,36	2,5
Cu	33	1,52	0,39	126	2,10	0,15	22
Cr	34	1,53	0,49	120	2,08	0,28	34
Zn	39	1,59	0,56	151	2,18	0,36	51
Mn	65	1,82	0,68	246	2,39	0,40	700
Ti	84	1,93	0,57	303	2,48	0,31	3300
K	153	2,18	0,61	585	2,77	0,28	27000
Ca	290	2,46	0,75	1114	3,05	0,34	25000
Fe	927	2,97	0,75	3556	3,55	0,40	36000

Таким образом, для ряда из 12 элементов удастся найти их устойчивое распределение по концентрациям в нерастворимом остатке частиц, попадающих в снеговой покров Алтайского края на территории  $550 \times 400$  км.

О распределении концентраций «малых» элементов в пробах можно ориентировочно судить из сравнения логарифмов среднеарифметических величин, вычисленных для полных массивов данных в каждую из зим. В этом случае в расчеты средних величин могут быть включены и нулевые значения  $C_i$ . На рис. 5 в логарифмических координатах приведены результаты таких вычислений по данным 2003 и 2004 гг. с соответствующими среднеквадратическими отклонениями. Коэффициент корреляции равен  $0,98 \pm 0,01$ .

Уравнение регрессии имеет следующий вид:  $\lg C_{2004} = A \lg C_{2003} + B$ , где  $A = 1,00 \pm 0,03$  и  $B = -0,21 \pm 0,05$ . Видно, что основной вывод о хорошем

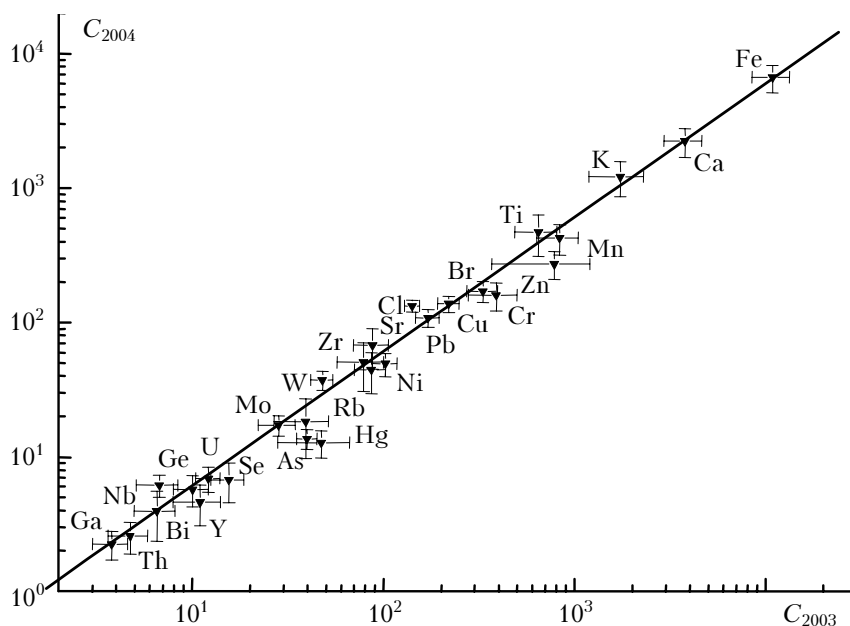


Рис. 5. Сопоставление средних концентраций элементов (мкг/л) в снеговых пробах, отобранных в 2003 и 2004 гг.

сходстве элементного состава проб снега в разные зимы остается справедливым и для среднеарифметических концентраций, в том числе и при включении в рассматриваемое множество малых элементов. Говоря иными словами, распределение элементов в пробах аэрозоля, накапливаемого в снеговом покрове, носит устойчивый мезомасштабный характер.

Авторы благодарны Г.А. Ковальской, выполнившей аналитические работы по определению концентраций элементов в пробах, а также А.А. Лагутину и В.И. Кормакову за содействие в исследованиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке интеграционного проекта СО РАН № 138 «Сибирская геосферно-биосферная программа».

1. Василенко В.Н., Назаров И.М., Фридман Ш.Д. Мониторинг загрязнения снежного покрова. Л.: Гидрометеоздат, 1985. 181 с.
2. Василенко В.Н., Дликман И.Ф., Назаров И.М. Мониторинг загрязнения снежного покрова углеводородами // Дальний атмосферный перенос загрязняющих веществ. М.: Гидрометеоздат, 1985. С. 149–157.
3. Роева Н.Н., Исправникова В.В., Новиков М.М., Кошаров А.Н., Очиров В.В. Исследование форм загрязняющих элементов в аэрозольных частицах атмосферного воздуха // Состояние и комплексный мониторинг

природной среды и климата. Пределы изменений. М.: Наука, 2004. С. 229–240.

4. Корж В.Д. Химический обмен океана с атмосферой как фактор формирования солевого состава речных вод // Докл. АН СССР. 1976. Т. 230. № 2. С. 432–435.
5. Корж В.Д. Концентрация элементов в океане как геохимический фактор // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 4. С. 827–830.
6. Корж В.Д. Исследования содержания микроэлементов в аэрозолях и поверхностном микрослое океанической воды // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 6. С. 1348–1351.
7. Павлов В.Е., Суторихин И.А., Гранберг И.Г., Карбышев С.Ф., Ковальская Г.А., Микушин В.В. Соотношение концентраций аэро- и гидрозоля в бассейне Средней Оби // Докл. РАН. 2001. Т. 380. № 6. С. 813–815.
8. Карбышев С.Ф., Ковальская Г.А., Павлов В.Е. Распределение химических элементов во взвешенном веществе Телецкого озера по фракциям и глубинам // Environ. of Siberia, the Far East, and the Arctic: Selected Papers presented at the Int. Conf. ESFEA 2001. Tomsk, Russia, September 5–8, 2001. P. 118–120.
9. Ковальская Г.А., Павлов В.Е., Карбышев С.Ф. Элементный состав взвешенного вещества в бассейне реки Иртыш. Эколого-биогеохимические исследования в бассейне Оби. Томск: Изд-во «РАСКО», 2002. С. 51–59.
10. Добровольский В.В. Основы биогеохимии М.: Высш. шк., 1998. 423 с.

*V.E. Pavlov, I.A. Sutorikhin, I.V. Khvostov, G.S. Zinchenko. Element composition of aerosol accumulated in snow cover of Altai region.*

Based on experimental data, the stable from year to year pattern of quantitative distribution of concentrations of 12 chemical elements in insoluble residue samples of Altai region snow cover on the 550×400 km territory is found. Generalized data on mean-geometrical concentrations of elements and their logarithms dispersions are presented. A significant difference between the found distribution and the standard one for lithosphere is marked. Approximate information on mean concentrations of minor elements is presented, which confirm the conclusion on the mesoscale stability of distribution of elements in aerosols accumulated in snow cover.