

Элементный состав атмосферных осадков на Байкальской природной территории

Н.А. Онищук, Т.В. Ходжер*

*Лимнологический институт СО РАН
664033, г. Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3, а/я 278*

Поступила в редакцию 28.01.2009 г.

Получены данные об элементном составе растворимой и нерастворимой фракции атмосферных выпадений и их процентном соотношении на трех станциях непрерывного мониторинга атмосферы, расположенных в различных физико-географических условиях, а также и о степени антропогенного влияния. Определено, что в урбанизированных районах преобладает доля нерастворимых компонентов в атмосферных выпадениях, в фоновых районах — растворимых компонентов.

Ключевые слова: элементный состав, атмосферные осадки, фактор обогащения.

Введение

Активная хозяйственная деятельность приводит к нарастанию техногенных потоков элементов на подстилающую поверхность, сопоставимых в ряде случаев с переносом элементов в результате естественных геологических процессов. Одним из возможных путей загрязнения земной поверхности тяжелыми металлами является поступление их с атмосферными выпадениями (аэрозоли, дождь, снег). В связи с увеличением кислотности атмосферных осадков и атмосферных аэрозолей часть нерастворимых соединений металлов переходит в растворенное состояние. Возрастает не только их поток на поверхность, но и меняется соотношение между растворенной и нерастворенной составляющими. В этой связи немаловажным является изучение источников поступления антропогенных микроэлементов в атмосферу, возможной степени их воздействия на различные природные среды.

До недавнего времени роль атмосферы в процессе загрязнения объектов окружающей среды недооценивалась [1]. Однако для ряда веществ и химических элементов, в частности антропогенного происхождения, вклад атмосферного потока может оказаться определяющим, особенно в экологически чистых районах, таких, например, как особо охраняемые природные территории, прилегающие к оз. Байкал.

Химический состав атмосферных осадков в регионе оз. Байкал впервые исследовался К.К. Вотинцевым в начале 1950-х гг. [2]. В 1970–1980 гг. значительный вклад в изучение химического состава атмосферных осадков на территории Южного Байкала внесли авторы работ [3–7]. Они изучали изменения в химическом составе атмосферных осадков

в связи с промышленным освоением Байкальской природной территории (БПТ), в частности, введением в эксплуатацию Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК), поступление с атмосферными осадками загрязняющих веществ на акваторию южной части озера и прилегающие к нему территории [8]. Исследования элементного состава снежного покрова базировались на данных 70–80 гг. [6, 9], когда несовершенная методика отбора проб и их анализа, малый объем материала приводили к завышению измеренных концентраций, в частности тяжелых металлов. В 90-е гг. изучение содержания тяжелых металлов в снежном покрове было продолжено институтом Геохимии СО РАН им. Виноградова [10, 11].

В работах [12–14] исследована межгодовая и сезонная динамика ионного состава и кислотности атмосферных осадков на станциях мониторинга (Иркутск, Листвянка, Монды) БПТ. В настоящем исследовании на этих станциях изучен элементный состав нерастворимой и растворимой фазы атмосферных осадков.

Цель работы — выявить закономерности распределения микроэлементов в растворимых и нерастворимых фракциях атмосферных выпадений, определить уровень загрязнения атмосферных осадков на Байкальской природной территории.

Материалы и методы

Основные исследования проведены на трех станциях непрерывного мониторинга атмосферы, работающих по международной программе «Сеть станций кислотных выпадений в Восточной Азии» (EANET). Детальное описание станций мониторинга представлено в работе [15].

В 2004–2008 гг. отобрано и проанализировано около 600 проб атмосферных осадков для определения

* Наталья Анатольевна Онищук (onischuk@lin.irk.ru);
Тамара Викторовна Ходжер (khodzher@lin.irk.ru).

содержания в них элементов в растворимой и нерастворимой формах. Образцы дождевой и снеговой воды фильтровали через мембранные фильтры с размером пор 0,45 мкм. Определение концентраций микроэлементов в растворенной фазе проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП МС). Рентгенофлуоресцентный анализ с использованием синхротронного излучения (РФА СИ) применялся для определения элементов в твердой фазе. Анализ образцов твердой взвеси атмосферных осадков проводили в Институте ядерной физики СО РАН (г. Новосибирск). Погрешность определения концентрации элементов для растворимой фракции методом ИСП МС составила не более 10%. Для нерастворимой фракции методом РФА СИ – 15–20% [16].

Результаты и их обсуждение

Нерастворимые формы элементов в атмосферных осадках

Химический состав атмосферных осадков формируется как в процессе образования облаков на значительных высотах и на значительном удалении от места пробоотбора, так и в результате вымывания подоблачных примесей непосредственно над районом исследования. Поэтому химический состав осадков может представлять интегральную характеристику переноса атмосферных примесей, более информативную, чем атмосферный аэрозоль.

Как следует из табл. 1, абсолютные значения концентраций микроэлементов, как и в составе атмосферных аэрозолей, различаются существенно, для некоторых элементов – в несколько раз [15]. На ст. Иркутск концентрации элементов в твердой взвеси атмосферных осадков выше, чем на ст. Листвянка и Монды. А по таким элементам, как S, K, Ca, Zn, Sr, Y, Zr, Nb, U, концентрации на ст. Иркутск на порядок выше, чем на ст. Монды. Вероятно, это связано с выбросами в атмосферу продуктов сжигания топлива (прежде всего угля).

Более показательным, чем концентрации, параметром для оценки антропогенного вклада элементов является фактор обогащения (ФО) элементов по отношению к земной коре (табл. 1).

Основными источниками атмосферного аэрозоля континентальных районов являются почвы и земная кора, и, как следствие, соотношения между элементами в атмосферных аэрозолях из разных районов мира мало различаются и соответствуют таковым для земной коры [17–19]. По данным об абсолютных концентрациях элементов часто затруднительно оценить вклад антропогенной составляющей. Для такой оценки дополнительно используют ФО. 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 ФО проводится относительно одного из наиболее распространенных в почвах и земной коре элементов. Обычно это та-

кие элементы, как Si, Al, Fe, Sc. В данной статье расчеты выполнены по отношению к алюминию (см. табл. 1):

$$FO = \frac{(X / Al)_{\text{взвесь}}}{(X / Al)_{\text{земн. кора}}},$$

где X – элемент, для которого рассчитывается фактор обогащения.

Таблица 1

Среднегодовые концентрации (С, мкг/л) и ФО элементов в твердых взвешях атмосферных осадков на станциях мониторинга Байкальского региона в 2004–2008 гг.

Химический элемент	Иркутск		Листвянка		Монды	
	С	ФО	С	ФО	С	ФО
Al	6500,70	1,00	3900,90	1,00	2700,90	1,00
Si	7300,00	0,30	4250,30	0,30	3200,20	0,35
P	150,60	1,90	150,50	3,00	98,70	2,80
S	106,00	5,10	39,25	3,16	8,60	1,00
K	340,40	0,17	64,90	0,05	32,70	0,04
Ca	620,10	0,20	120,30	0,07	33,75	0,03
Ti	74,80	0,20	21,08	0,10	4,00	0,03
V	2,70	0,25	0,72	0,11	0,20	0,05
Cr	2,80	0,35	1,10	0,24	0,50	0,14
Mn	13,70	0,20	2,30	0,05	0,80	0,03
Fe	770,50	0,20	140,20	0,06	39,00	0,02
Ni	2,50	0,40	1,50	0,41	0,70	0,30
Cu	4,50	1,15	1,90	0,78	0,80	0,50
Zn	9,60	1,70	2,20	0,66	0,90	0,40
Ga	0,90	0,80	0,50	0,72	0,20	0,40
Br	0,50	2,70	0,80	6,70	0,30	4,10
Rb	1,25	0,20	0,20	0,05	0,10	0,03
Sr	6,85	0,20	1,00	0,06	0,20	0,02
Y	1,40	0,50	0,30	0,17	0,10	0,05
Zr	3,90	0,30	0,54	0,07	0,10	0,02
Nb	0,40	0,30	0,10	0,11	0,02	0,03
Mo	0,09	0,70	0,05	0,70	0,02	0,34
As	1,20	8,70	0,43	5,00	0,20	3,50
Pb	2,20	2,10	0,78	1,20	0,40	1,00
Th	0,50	0,95	0,15	0,42	0,05	0,20
U	0,15	0,90	0,10	1,15	0,01	0,20

Как видно из табл. 1, факторы обогащения по таким элементам, как P, S, Br, As, превышают единицу на всех станциях мониторинга. На ст. Иркутск это справедливо и для Cu, Zn, Pb. Фактор обогащения для нерастворимых форм элементов незначительно превышает единицу (см. табл. 1), тогда как для атмосферных аэрозолей он обычно составляет, согласно [20, 21], сотни и тысячи. Полученные низкие значения ФО для нерастворимой фракции элементов позволяют предположить, что растворимая фракция атмосферных осадков содержит большее количество элементов антропогенного происхождения, в то время как нерастворимая фракция осадков более представлена золовым материалом.

Зимой концентрации элементов в твердых взвешях осадков в городах и сельских районах существенно возрастают по сравнению с летним периодом (рис. 1).

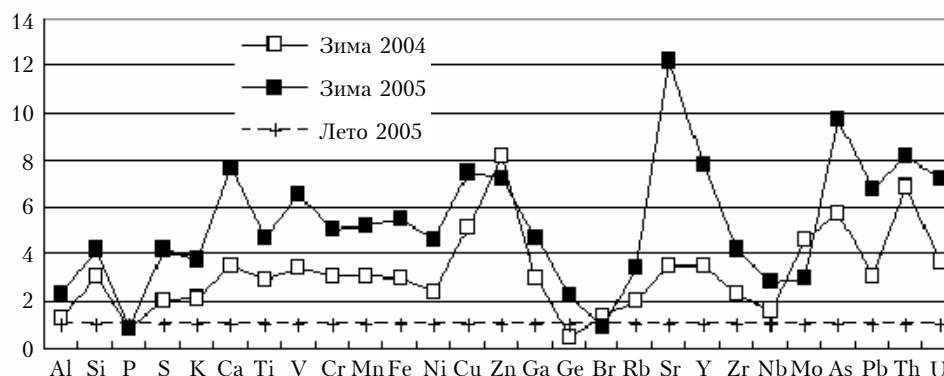


Рис. 1. Отношение зимних концентраций элементов к летним для твердых взвесей атмосферных осадков на ст. Иркутск, 2004/2005 гг.

Чем холоднее зима, тем выше концентрации элементов (рис. 1). В изучаемый период зима 2005 г. была самая холодная со средней температурой минус 18,9 °С. Снижение температуры воздуха и малое количество осадков сказались на накоплении в воздушной среде загрязняющих компонентов. Из рис. 1 видно, что содержание элементов, особенно таких как Ca, Sr, Y, As, Pb, U, возросло. Эти элементы содержатся в углях, используемых в регионе в значительном количестве [22]. Однако, несмотря на рост концентраций большинства элементов, содержание P, Br, Mo, Nb, Ge в составе твердой взвеси осадков не изменилось. Для этих элементов также не выявлено сезонных и межгодовых колебаний. Высокие концентрации всех элементов в зимний период в твердой взвеси согласуются с установленным фактом [23], что основной вклад в выбросы загрязняющих веществ в атмосферу от стационарных источников (69%) вносят предприятия теплоэнергетики.

Растворимые формы элементов в атмосферных осадках

Элементный состав растворимой части атмосферных осадков, так же как состав атмосферных аэрозолей нерастворимой взвеси, существенно зависит от физико-географических условий и степени антропогенной нагрузки на БПТ. Установлено, что на станциях мониторинга БПТ средние концентрации элементов растворимой фракции в атмосферных осадках различаются на 2–3 порядка (табл. 2).

Наибольшие концентрации элементов C характерны для атмосферных осадков, выпадающих на территории промышленного центра, наименьшие — для осадков фоновых районов. При исследовании растворимой части осадков в большинстве случаев прослеживается та же тенденция в изменении концентраций элементов, что и в составе нерастворимой фракции:

$$C_{\text{городской}} > C_{\text{сельской}} > C_{\text{фоновой станции}}$$

Соотношение абсолютных концентраций элементов в осадках зимнего и летнего периодов указывает

на то, что в холодное время года в атмосферу поступает гораздо больше веществ антропогенного происхождения. Однако в нерастворимой фракции осадков антропогенная составляющая компенсируется золотым материалом, а в растворимой фракции не компенсируется, поэтому происходит обогащение компонентами антропогенного происхождения.

Таблица 2
Среднегодовые концентрации (C , мкг/л) элементов в растворимой фракции атмосферных осадков на станциях мониторинга Байкальского региона в 2004–2008 гг.

Химический элемент	Иркутск	Листвянка	Монды
Be	0,27	0,23	0,17
B	8,55	3,62	3,73
Na	571,54	175,45	273,91
Mg	304,64	80,16	68,60
Al	43,66	172,83	39,13
Si	144,27	79,51	58,31
K	623,11	142,29	197,96
Ca	1682,18	332,26	429,50
Ti	3,83	2,29	1,94
V	0,75	0,44	0,29
Cr	1,22	2,43	0,79
Mn	17,31	7,34	6,64
Fe	79,93	84,55	58,24
Co	0,26	0,19	0,07
Ni	1,42	1,73	0,60
Cu	2,78	1,75	1,60
Zn	19,26	19,56	6,32
As	0,54	0,41	0,36
Se	0,37	0,36	0,24
Sr	28,81	7,32	5,27
Y	0,01	0,11	—
Mo	2,45	5,25	0,63
Ag	0,16	0,16	0,11
Cd	0,31	0,32	0,32
Sb	0,35	0,36	0,12
Ba	11,14	5,08	2,32
W	2,83	3,09	2,73
Pb	0,58	0,89	0,33

Сравнение содержания элементов в составе атмосферных осадков показало, что в их распределении

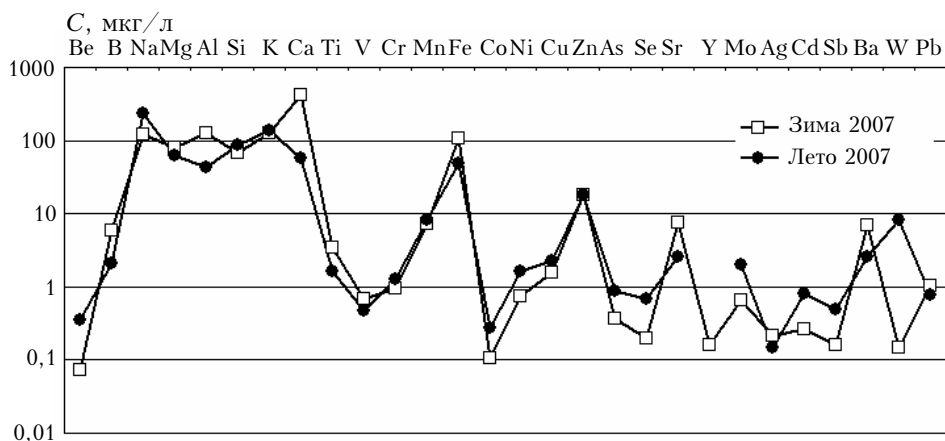


Рис. 2. Концентрации элементов в растворимой фракции зимних и летних атмосферных осадков на ст. Иркутск в 2007 г.

отмечается сезонная изменчивость. Концентрации элементов в снежной воде в промышленном центре и в сельских районах возрастают по сравнению с их содержанием в дождевой воде. Однако отмечено, что на ст. Иркутск в дождевой воде отмечается повышенное содержание таких элементов, как Be, K, Cr, Co, Ni, As, Se, Cd, W, Pb (рис. 2).

Такие же особенности отмечены и в составе осадков других станций БПТ. На ст. Листвянка в летний период содержалось большее количество Be, Mg, K, Co, Ni, Cu, As, Se, Mo, Cd, Ba, W, чем в зимний, а на ст. Монды такое превышение отмечалось для элементов Be, Co, Ni, Se, Mo, Cd, As, Ba, W. Характерно, что более высокое содержание Co, Ni, As, Se, Cd, W в осадках летнего периода отмечено на всех станциях. Таким образом, в летний период в формировании элементного состава растворимой фракции основная роль принадлежит почвенно-эрозионному фактору.

В зимний период в элементном составе осадков более четко прослеживается пространственная неоднородность концентраций элементов. Как уже отмечалось выше, наибольшее количество этих компонентов содержится в снеговой воде промышленного центра.

Наиболее это характерно для таких элементов, как Ca, Sr, входящих в состав углей. В то же время отмечено, что таких типичных загрязнителей атмосферы, как Al и Pb, в растворимой фракции осадков содержится в промышленном центре в меньшем количестве, чем в сельской местности. Скорее всего, это связано с сорбцией металлов на твердых частицах, поступающих в атмосферу от предприятий топливно-энергетического комплекса.

Соотношение растворимой и нерастворимой фракций атмосферных осадков

Для атмосферных осадков трех станций мониторинга рассчитаны процентные доли растворенной и твердой фаз (рис. 3). На городской станции Иркутск большинство металлов находится в нерастворимой форме. В составе растворимой фракции атмо-

сферных осадков этой станции преобладают K, Ca, Zn, Sr, Mo.

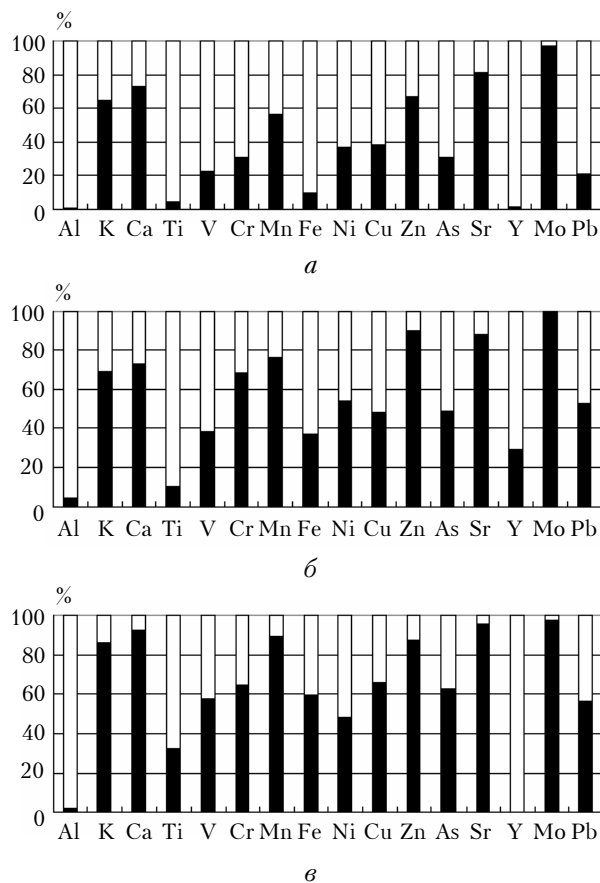


Рис. 3. Соотношение растворимых (темные столбики) и нерастворимых (светлые) форм химических элементов в атмосферных осадках на станциях мониторинга (а – Иркутск; б – Листвянка; в – Монды)

Большее количество растворенных форм металлов содержится в осадках ст. Листвянка. Здесь по сравнению с Иркутском выше доля Cr, Mn, Ni, As, Pb. В последние годы отмечается подкисление осадков на ст. Листвянка [13], и, возможно, это

является причиной повышенных концентраций растворенных форм некоторых элементов.

На ст. Монды соотношение между растворимой и нерастворимой фракциями сдвинуто в область растворимой фракции. Больше 50% форм соединений металлов, за исключением Al, Ti, Y, присутствуют в растворимой форме. На этой станции величины рН в осадках в большей мере сдвинуты в щелочную область, чем в Листвянке. Возможная причина — существенно меньшее количество твердых нерастворимых веществ в атмосфере в связи с высокогорьем станции и ее удаленностью от крупных источников атмосферных примесей.

Заключение

Впервые с использованием современных методов анализа для отдельных районов БПТ в режиме мониторинга получен значительный массив экспериментальных данных по содержанию растворенных и взвешенных форм отдельных элементов в атмосферных осадках.

Наибольшую нагрузку по содержанию растворенных и взвешенных форм тяжелых металлов испытывают городские и сельские районы. В урбанизированных районах большинство металлов находится в нерастворимой форме, в фоновых и сельских преобладают растворимые соединения.

Соотношение абсолютных концентраций элементов в осадках зимнего и летнего периодов указывает на то, что в холодное время года в атмосферу поступает гораздо больше веществ. Однако в нерастворимой фракции осадков антропогенная составляющая компенсируется эоловым материалом, а в растворимой фракции не компенсируется, поэтому происходит обогащение компонентами антропогенного происхождения. В нерастворимой фракции содержание всех элементов максимально в холодный период года на всех станциях, в растворимой фракции концентрации ряда элементов преобладают в летний период.

1. *Изменение климата*, 2001 г. Обобщенный доклад / Под ред. Р.Т. Уотсона и основной группы авторов. Межправительственная группа экспертов по изменению климата, 2003. 220 с.
2. *Вотинцев К.К.* Гидрохимия оз. Байкал // Труды Байк. лимн. станции. Т. 20. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 311 с.
3. *Чибаненко Б.Б., Анохин Ю.А.* Система наблюдений за загрязнением природной среды в регионе озера Байкал и предложения по ее усовершенствованию // Проблемы регионального мониторинга состояния озера Байкал. Л.: Гидрометеоздат, 1983. С. 25–31.
4. *Валикова В.И., Матвеев А.А., Чибаненко Б.Б.* Поступление некоторых веществ с атмосферными осадками в регионе озера Байкал // Совершенствование регионального мониторинга состояния озера Байкал. Л.: Гидрометеоздат, 1985. С. 58–66.
5. *Ветров В.А., Белова Н.И., Пословин А.Л., Хищкая Е.В., Кузнецова А.И.* Мониторинг уровней тяжелых металлов и микроэлементов в природных средах Байкала. Предварительные результаты и проблемы // Проблемы регионального мониторинга состояния озера Байкал. Л.: Гидрометеоздат, 1983. С. 66–77.

6. *Анохин Ю.А., Кокорин А.О., Прохорова Т.А., Анисимов М.П.* Аэрозольное загрязнение атмосферы над озером Байкал и влияние на него промышленных источников // Мониторинг состояния озера Байкал. Л.: Гидрометеоздат, 1991. С. 44–50.
7. *Кокорин А.О., Политов С.В.* Поступление загрязняющих веществ из атмосферы с осадками в Южном Прибайкалье // Метеорол. и гидрол. 1991. № 1. С. 48–54.
8. *Ходжер Т.В.* Поступление веществ из атмосферы в районе Прибайкалья и их роль в химическом балансе оз. Байкал: Автореф. дис. ... канд. геогр. наук. Л.: ГГО, 1987. 22 с.
9. *Ветров В.А., Кузнецова А.И.* Микроэлементы в природных средах оз. Байкал. Новосибирск: Изд-во СО РАН НИЦ ОИГМ, 1997. 238 с.
10. *Королева Г.П., Горшков А.Г., Виноградова Т.П., Бутаков Е.В., Маринайте И.И., Ходжер Т.В.* Исследование загрязнения снежного покрова как деponирующей среды (Южное Прибайкалье) // Химия в интересах устойчивого развития. 1999. Т. 6. № 4. С. 327–337.
11. *Koroleva G.P., Antipin V.S., Kosov A.A., Mitichkin M.A., Sandimirova G.P.* The contribution of eolian material in the composition of suspended matter in the snow cover of ice from the Buguldeika saddle and Academician ridge in lake Baikal // Long continental records from lake Baikal. Tokyo: Springer-Verlag, 2003. P. 349–367.
12. *Нецветова О.Г., Голобокова Л.П., Макухин В.Л., Оболкин В.А., Кобелева Н.А.* Экспериментальные и теоретические исследования ионного состава атмосферных осадков в регионе Южного Байкала // Оптика атмосф. и океана. 2003. Т. 16. № 5–6. С. 432–437.
13. *Нецветова О.Г., Ходжер Т.В., Оболкин В.А., Кобелева Н.А., Голобокова Л.П., Коровякова И.В., Чубаров М.П.* Химический состав и кислотность атмосферных осадков в Прибайкалье // Оптика атмосф. и океана. 2000. Т. 13. № 6. С. 618–621.
14. *Ходжер Т.В.* Химический состав атмосферных осадков // Байкал: Атлас / РАН СО Межвед. науч. совет по программе «Сибирь». 1993. С. 93.
15. *Ходжер Т.В.* Исследование состава атмосферных выпадений и их воздействия на экосистемы Байкальской природной территории: Автореф. дис. ... докт. геогр. наук. М.: Ин-т географии, 2005. 35 с.
16. *Трунова В.А.* Рентгенофлуоресцентный анализ с использованием синхротронного излучения: Дис. в виде научного докл. Новосибирск, 1997. 35 с.
17. *Rahn K.A.* The chemical composition of the atmospheric aerosol. Technical Report. University of Rhode Island, 1976. 265 p.
18. *Lowenthal D., Rahn K.* Regional sources of pollution aerosol at Barrow, Alaska during winter 1979–1980, as deduced from elemental tracers // Atmos. Environ. 1985. V. 19. N 12. P. 2011–2024.
19. *Swietlicki E.* European source region identification of long range transported ambient aerosol based on PIXE analysis and related techniques. Lund, Sweden, 1989. 139 p.
20. *Оболкин В.А., Кобелева Н.А., Ходжер Т.В., Колмогоров С.Ю.* Элементный состав нерастворимой фракции зимних атмосферных выпадений в некоторых районах Южного Прибайкалья // Оптика атмосф. и океана. 2004. Т. 17. № 5–6. С. 414–417.
21. *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 // Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. A. 2000. V. 448. P. 413–418.

22. *Бойко С.М., Сутурин А.Н.* Геохимия промышленных зол углей Азейского месторождения и проблемы их утилизации // Геол. и геофиз. 1994. Т. 35. № 2. С. 100–108.

23. *Государственный доклад «О состоянии озера Байкал и мерах по его охране в 2007 году».* Иркутск: Сибирский филиал ФГУНПП «Росгеолфонд», 2008. 443 с.

N.A. Onischuk, T.V. Khodzher. **Element composition of atmospheric depositions at the Baikal nature territory.**

Data about the element composition of soluble and insoluble fractions of atmospheric depositions and located their percentage ratio at three stations of on-line monitoring of the atmosphere, located in various physiographic conditions and degrees of anthropogenous influence, are obtained. It is found that a share insoluble ingredients in atmospheric depositions predominates in urbanized areas, while a share of soluble ingredients – in background areas.