

ОПТИКА КЛАСТЕРОВ, АЭРОЗОЛЕЙ И ГИДРОЗОЛЕЙ

УДК 550.46:540.3 (571.56)

Геохимия взвешенных веществ в зимней атмосфере Якутска (по снежному покрову)

В.Н. Макаров, Н.В. Торговкин*

*Институт мерзлотоведения им. П.И. Мельникова СО РАН
677010, Якутск, ул. Мерзлотная, 36*

Поступила в редакцию 22.06.2021 г.

Рассмотрены количественные и физико-геохимические характеристики взвешенных веществ в зимней атмосфере Якутска, которые накапливаются в твердой фазе снежного покрова. На территории города в 2020 г. была проведена снеговая съемка. На основе современных методов анализа дана оценка особенностей трансформации химического состава взвешенных веществ в зимней атмосфере урбанизированной территории. Установлены особенности макро- и микроэлементного состава твердой фазы снега на территории города. Интенсивность поступления химических элементов с зимней пылью изменяется в пределах 6–7 математических порядков: от максимальной 10^3 – 10^4 мг/(м² · сут) для Са, Fe и Al до минимальной $\leq 10^{-3}$ мг/(м² · сут) для Pt, Au, Hg. Наиболее неблагоприятно с санитарной точки зрения поступление из зимней атмосферы Fe, Zn и As. Загрязнение тяжелыми металлами снежного покрова в Якутске заметно ниже, чем в ряде городов Восточной Сибири.

Ключевые слова: атмосфера, взвешенные вещества, геохимия, пылевое загрязнение, снежный покров, токсичность, Якутск; *atmosphere, particulate matter, geochemistry, dust pollution, snow cover, toxicity, Yakutsk.*

Введение

Загрязняющие воздух взвешенные вещества (ВВ) — это дым, сажа, пыль и капли жидкостей, образующихся при хозяйственной деятельности (сгорания топлива) и присутствующие в воздухе. Взвешенные частицы могут быть причиной как химического загрязнения воздуха (при высокой концентрации токсичных веществ), так и биологического за счет содержания в них вредных микроорганизмов, включая бактерии, вирусы и грибки [1]. Изучение физико-химических характеристик снежного покрова — естественного накопителя атмосферных выпадений — дает возможность оценить концентрацию ВВ и уровень загрязнения атмосферного воздуха в холодный сезон. Атмосферные выпадения в снежном покрове находятся в трех формах: газообразная, химически растворенные вещества и твердые нерастворимые частицы. На территории Якутска авторами были изучены гранулометрические и минералогические характеристики, а также химический состав ВВ (твердых нерастворимых частиц) в снежном покрове.

Цель исследования — комплексное изучение снежного покрова как показателя физико-химических характеристик ВВ и миграции химических элементов в зимней атмосфере, определение плотности их выпадения на территории города.

Методика

и природно-техногенные условия

Для получения информации о происхождении, химическом составе и количестве ВВ в зимней атмосфере Якутска на его территории в конце марта 2020 г. была проведена снеговая съемка и было отобрано 80 проб снега (рис. 1, цв. вкладка).

Фоновый участок наблюдений находился в 20 км от города в районе оз. Чабыда. Отбор проб проводился в оптимальный период для изучения снежного покрова, в течение нескольких дней марта непосредственно перед началом снеготаяния. Снег в пункте наблюдений отбирался на площадке размером 30 × 30 см. В каждом пункте проводилось 5–6 измерений высоты снежного покрова. Для отбора пробы использовали градуированный по 0,5 см стеклянный цилиндр со стальным окаймлением диаметром 82 мм, который опускали с поверхности снежного покрова на плоскую прямоугольную стальную лопатку на высоте 1,5 см от почвы либо у поверхности льда. Далее проба помещалась в пластиковый пакет и ставилась на электронные весы для расчета массы снега и дальнейшего расчета плотности. Пробы ежедневно поступали в лабораторию подземных вод и геохимии криолитозоны Института мерзлотоведения (ИМЗ) СО РАН, где непосредственно перед анализом при комнатной температуре проводилось их плавление. После полного таяния проба разделялась на твердую и жидкую фазы путем фильтрования через бумажные фильтры «синяя лента» с диаметром пор 1 мкм.

* Владимир Николаевич Макаров (vnmakarov@mpi.ysn.ru); Николай Владимирович Торговкин (nick1805torg@gmail.com).

Аналитическая обработка геохимических проб проводилась в ИМЗ СО РАН (аналитики Л.Ю. Бойцова, Е.С. Петрова, О.В. Шепелева) и в Институте проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН (г. Черноголовка, Московская обл.). Геохимические пробы направлялись на химический, атомно-эмиссионный спектральный, атомно-абсорбционный и масс-спектрометрический анализы. Все аналитические определения проводились по методикам, включенным в Государственный реестр методик количественного химического анализа.

Климат Якутска недостаточно влажный (индекс сухости от 1,0 до 2,0), с суровой малоснежной зимой.

Средняя годовая температура воздуха за период непрерывных метеонаблюдений (1883–2019 гг.) варьируется в пределах от $-7,2$ до $-12,1$ °С. Среднее годовое количество осадков – 235 мм.

Зимой 2019/20 г. снежный покров установился 15 октября. Высота снежного покрова составила в среднем 40 см, а в окрестностях города и на фоновых территориях 45–55 см.

Скорость ветра в Якутске – 0–6 м/с, со средним значением 2 м/с. Преобладают ветра северного и северо-западного направлений, для зимних месяцев характерен штиль.

Планировочная структура города радиально-кольцевая. Капитальная застройка каменными зданиями (4–6 и 9–12 этажей) составляет ~50% селитебной части города. Кварталы двухэтажной деревянной застройки сосредоточены в северо-восточной и северо-западной частях города. Покрытие городской сети дорог на 80% асфальтовое.

На территории города насчитывается 72 предприятия и 1272 стационарных источника выбросов, от которых ежегодно в атмосферу поступает 11700 т загрязняющих веществ [2]. По данным ГИБДД РС (Я), на 2019 г. в Якутске и пригородах зарегистрировано порядка 119 тыс. ед. автотранспорта, выбрасывающих в атмосферу ~34 тыс. т загрязнителей. В зимнее время количество автотранспорта снижается примерно на 1/3, в основном за счет легковых автомобилей.

Результаты исследований

Атмосфера города загрязнена взвешенными веществами, бенз(а)пиреном и формальдегидом, среднегодовые концентрации которых превышают гигиенический норматив в 2–3 раза. Тем не менее уровень загрязнения атмосферного воздуха в Якутске оценивается как низкий [2]. Среднегодовая концентрация ВВ в атмосфере в зимнее время в 2008–2018 гг. была в 1,6 раза выше санитарных норм.

Поступление загрязняющих веществ в снежный покров происходит при ветровом переносе и осаждении из воздуха твердых пылевых частиц; вымывании осадками и осаждении из атмосферы аэрозольных загрязняющих веществ; растворении осадками газообразных атмосферных загрязняющих веществ и осаждении их на снег; газовом обмене между снежным покровом и воздухом в приземном слое атмосферы [3].

Взвешенные вещества в твердой фазе (далее пыль) в зимней атмосфере полидисперсны и представляют собой совокупность твердых частиц разного размера и минералогического состава. Гранулометрический состав основной массы ВВ в снежном покрове Якутска соответствует мелким пылеватым частицам диаметром $PM \leq 10$, что на порядок меньше, чем в летний период, когда это преимущественно PM_{10-100} (particulate matter, цифры показывают диаметр частиц в мкм).

Минералогический состав пыли, содержащейся в снеге, представлен преимущественно карбонатами (~70%), углистыми соединениями (15%) с включениями кварца и полевого шпата (10%) и растительных частиц (5%).

Концентрация пылевых частиц в снежном покрове города изменяется в пределах трех математических порядков: 0,006–1,140 г/л; средняя концентрация – 0,238 г/л. Как в окрестностях города, так и в западной и северо-восточной частях его концентрация пыли в снежном покрове составляет менее 0,20 г/л. Якутск представляет собой своеобразный «остров тепла», который образуется за счет высокой транспортной нагрузки и сжигания огромного количества топлива с начала сентября до второй половины мая, что вызывает восходящие воздушные потоки и поступление относительно чистого воздуха с русла реки и пригородных территорий в город. Это способствует самоочищению атмосферного воздуха и снижению загрязненности снежного покрова на окраинах города.

В результате снеговой съемки на территории города установлено существование контрастных аномалий притока атмосферной пыли на снег (рис. 2, цв. вкладка).

Большинство аномалий ВВ в снежном покрове как зимой, так и летом располагаются в пределах зон интенсивной транспортной нагрузки и мало связаны с крупными объектами энергетики – ЯГРЭС, ЯТЭЦ [4].

Для оценки концентрации, количества ВВ и степени загрязненности снежного покрова использовался эколого-геохимический показатель пылевой нагрузки P_n , мг/(м²·сут), рассчитанный по формуле $P_n = P/(St)$, где P – масса пыли в пробе (мг; кг); S – площадь шурфа (м²; км²); t – время от начала снегостава до отбора проб снега (количество суток) [5, 6]. Расчеты концентрации и количества ВВ в снежном покрове города приведены в табл. 1.

Таблица 1

Концентрация и количество пыли в снежном покрове города

Концентрация пыли, г/л	Количество пыли, мг/(м ² ·сут)	Количество проб	Территория города, %
< 0,012	0,002–0,005	9	11,3
0,012–0,2	0,005–0,100	50	62,5
0,2–0,4	0,100–0,175	10	12,5
0,4–0,6	0,175–0,300	5	6,2
0,6–0,8	0,300–0,380	2	2,5
> 0,8	0,380–0,730	4	5,0

Величина пылевой нагрузки на территории города в холодное время года (масса пыли в твердом

осадке снега) колеблется в пределах трех математических порядков: от минимальных 5,9–7,1 мг/(м²·сут) до ураганных значений 1344–1686 мг/(м²·сут), в основном на перекрестках улиц с высокой транспортной нагрузкой. Большая часть города по величине среднесуточной пылевой нагрузки < 250 мг/(м²·сут) относится к территории с низким уровнем аэропылевого загрязнения зимой; около 16% – территория с высоким, опасным и очень высоким, очень опасным уровнями загрязнения [5]. Среднее содержание химических элементов в зимних ВВ (со снегом) на территории города приведено в табл. 2.

Таблица 2

Средняя концентрация химических элементов в зимних ВВ (в нерастворимой фазе снега) на территории города

Элемент	C _{средн} , мг/кг	± σ	Элемент	C _{средн} , мг/кг	± σ
Li	6,94	6,8	Rb	18,03	19,08
Be	0,51	0,51	Sr	238,6	249,1
Na	4863	5477	Zr	28,7	31,62
Mg	5066	5420	Nb	3,66	4,08
Al	16862	17932	Mo	0,82	0,75
P	280,5	291	Ag	0,15	0,28
S	553,0	501	Cd	0,16	0,24
K	5002	5418	Sn	0,99	1,3
Ca	69034	76331	Sb	1,66	1,57
Sc	3,22	3,82	Cs	0,61	0,68
Ti	1512,3	1888,6	Ba	235	260
V	28,95	39,81	Ta	0,23	0,24
Cr	15,32	16,56	W	2,38	2,33
Mn	238,5	291,31	Pt	0,01	0,01
Fe	11621	13298	Au	0,02	0,07
Co	3,96	4,67	Hg	0,22	0,06
Ni	9,56	10,33	Tl	0,08	0,08
Cu	47,45	52,22	Pb	14,52	11,75
Zn	82,08	67,01	Bi	1,48	10,98
Ga	3,7	3,94	Th	1,45	1,48
As	2,84	2,55	U	0,52	0,51

Интенсивность поступления химических элементов с зимней пылью (со снегом) на территорию города изменяется в пределах 6-7 математических порядков: от максимальной 10³–10⁴ мг/(м²·сут) для макрокомпонентов Ca, Fe и Al до минимальной ≤ 10⁻³ мг/(м²·сут) для Pt, Au, Hg (табл. 3).

Таблица 3

Среднесуточное поступление химических элементов с зимней пылью на территорию города

Элемент	Pn, мг/(м ² ·сут)
Ca	10 ⁴
Fe, Al	10 ³
Mg, K, Na, Ba, Ti	10 ²
P, S, Mn, Sr, Zn	10
Cu, V, Cr, Zr, Rb, Pb, Ni, Li	1–10
Co, Sc, Nb, Mo, Ga, As, Bi, Th, W, Hf, Sn, Sb, Cs	10 ⁻¹
U, Be, Ag, Cd, Ta, Tl	10 ⁻²
Pt, Au, Hg	≤ 10 ⁻³

Концентрация большинства химических элементов в снеговой пыли значительно ниже, чем в почвах города. Это связано с тем, что почвенный покров в течение 6–7 мес. зимы остается мерзлым, постоянно закрытым снегом, и поступление продуктов выветривания с его поверхности в атмос-

феру минимально. В это время основными источниками загрязнения атмосферы ВВ являются противогололедная посыпка улиц местным песком, строительство и выбросы автотранспорта.

Обогащение нерастворимой фазы снега по сравнению с почвами города наблюдается для Ca и комплекса халькофильных элементов: As, Cd, Hg, Au, Zn, Pb, W, Be. Такой состав снега отражает геохимические особенности геологических условий и антропогенного воздействия в районе города [7, 8] и свидетельствует об определенной унаследованности химического состава ВВ в атмосфере от природно-антропогенного литохимического спектра региона и городской территории.

Экологическая оценка химических элементов, накапливающихся в зимней пыли, выполнена по кратности превышения предельно допустимой концентрации почв – ПДК_{почв} [9]. Наиболее неблагоприятно с санитарной точки зрения выпадение с пылевыми частицами Fe, Zn и As – токсичных элементов, средняя концентрация которых в зимней пыли превышает ПДК_{почв}. Для комплекса микроэлементов P, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Cd, Sb и Pb превышение ПДК_{почв} наблюдается только при максимальной концентрации пыли в пробах снега. Токсичные элементы формируют обширные ореолы в центральной части города или локальные точечные аномалии на его территории (рис. 3, цв. вкладка).

Привнос (поступление) токсичных элементов в холодный сезон составит в среднем от 81 (As) до 2378 мг/м² (Zn). В центре геохимических аномалий эти значения могут возрасти в 3–6 раз и привести к существенному повышению концентрации токсикантов в почвах при таянии снега. Важно отметить, что доля биологически доступных форм Co, Mn и Sb в PM₁₀ составляет 40–60%, Cu, Ni и Zn – 60–80%, а Cd, Pb и Tl – более 80% [10].

Степень атмосферного загрязнения зимой в Якутске можно оценить, сопоставив с немногочисленными опубликованными данными о селибных зонах Восточной Сибири и Монголии, близких по численности населения. Среднее содержание ряда тяжелых металлов в зимней пыли на территории Якутска в сравнении с другими городами Восточной Сибири и г. Улан-Батор представлены в табл. 4.

Таблица 4

Показатели уровня загрязнения пылевой фракции снега в Восточной Сибири и Монголии

Город (количество проб)	Содержание тяжелых металлов, мг/кг				Источник
	Zn	Cd	Pb	Cu	
Якутск (80)	82,1	0,16	14,5	47,4	Авторы
Чита (68)	126,6	0,40	30,5	83,3	[11]
Благовещенск (32)	494,1	0,73	89,5	85,2	[12]
Улан-Батор (17)	5627,0	14,0	1,0	1201,0	[13]
ПДК _{почв}	55,0	0,5	32,0	33,0	[10]

Содержание Zn и Cu в пылевой фракции снега в Якутске превышает ПДК_{почв} и может быть одной из причин образования контрастных аномалий этих металлов в почвах города [7]. В тоже время Якутск характеризуется самыми низкими концентрациями тяжелых металлов среди рассматриваемых городов Восточной Сибири и Монголии.

Заключение

Выполненный анализ позволяет сделать следующие выводы.

1. Средняя зимняя пылевая нагрузка на территории Якутска в 25 раз выше фоновых значений. Концентрация пылевых частиц в снежном покрове города изменяется в пределах 0,006–1,140 г/л со средним содержанием 0,238 г/л.

2. Гранулометрический состав основной массы ВВ соответствует мелким пылевым частицам PM_{10} . Минералогический состав представлен преимущественно карбонатами (~70%), углистыми соединениями (15%), включениями кварца и полевого шпата (10%) и ожелезненного растительного детрита (5%).

3. Большая часть города по величине среднесуточной пылевой нагрузки относится к территории с низким уровнем аэропылевого загрязнения в зимнее время года; примерно 1/6 — это территория с высоким, опасным и очень высоким, очень опасным уровнями пылевого загрязнения.

4. Наиболее контрастные ореолы пылевого загрязнения территории Якутска сформированы воздействием транспорта. Кроме этого, определенный вклад в пылевое загрязнение вносят локальные источники — преимущественно объекты энергетики и стройиндустрии.

5. В зимней атмосфере города формируются техногенные аэропылевые геохимические аномалии тяжелых металлов, редких и радиоактивных элементов. Техногенная геохимическая специализация твердой фракции снега в Якутске определяется доминированием в выпадениях Ca и комплекса элементов: Fe, Al, Mg, K, Na, Ba, Ti, P, S, Mn, Sr, Zn. Наиболее контрастная техногенная трансформация по сравнению с фоновыми значениями наблюдается для As, Be, V, Co, Ta, W и Bi.

6. В зимней (снеговой) пыли присутствуют элементы различного класса токсичности, концентрация которых превышает санитарные нормы для почв. С санитарно-экологической точки зрения особенно неблагоприятны As, Zn и Fe, среднее содержание которых в снеговой пыли на территории города превышает санитарные нормы. Для комплекса токсичных элементов: P, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Cd, Sb и Pb, превышение ПДК_{почв} наблюдается только при максимальной концентрации в снеговой пыли.

7. По сравнению с содержанием тяжелых металлов в зимней пыли в ряде городов Сибири,

Якутск отличается самыми низкими значениями Zn, Cd, Pb и Cu.

1. Falta T., Limbeck A., Koellensperger G., Hann S. Bioaccessibility of selected trace metals in urban $PM_{2.5}$ and PM_{10} samples: A model study // *Anal. Bioanal. Chem.* 2008. N 390. P. 1149–1157.
2. *Государственный доклад* об экологической ситуации в Республике Саха (Якутия) в 2019 г. Якутск: Правительство РС(Я), М-во экологии, природопользования и лесного хозяйства РС(Я), 2020. С. 57.
3. Seleznev A., Yarmoshenko I., Malinovsky G., Ilgasheva E., Baglaeva E., Ryanskaya A., Kiseleva D., Gulyaeva T. Snow-dirt sludge as an indicator of environmental and sedimentation processes in the urban environment // *Nature Sci.* 2019. Rep. 9, 17241.
4. Макаров В.Н., Торговкин Н.В. Загрязнение атмосферы г. Якутска взвешенными веществами // *Природные ресурсы Арктики и Субарктики.* 2020. Т. 25, № 1. С. 41–47.
5. *Методические рекомендации* по оценке степени загрязнения атмосферного воздуха населенных пунктов металлами по их содержанию в снежном покрове и почве. М.: ИМГРЭ, 2006. 7 с.
6. *Критерии оценки* экологической обстановки территорий для выявления зон чрезвычайной экологической ситуации и зон экологического бедствия. М.: Министерство охраны окружающей среды России, 1992. 55 с.
7. Макаров В.Н. Геохимический атлас Якутска. Якутск: Ин-т мерзлотоведения СО АН СССР. 1985. 65 с.
8. Подъячев Б.П. Геохимические аномалии благородных металлов в осадочных отложениях Якутского поднятия / Б.П. Подъячев // Система «коренной источник–россыпь». Якутск: Изд-во ЯНЦ СО РАН, 2009. С. 166–173.
9. *ГН 2.1.7.2041-06.* Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. Гигиенические нормативы. М.: Стандартинформ, 2006. 15 с.
10. *National Emissions Inventory 2014.* United States Environmental Protection Agency, 2014. [Electronic resource]. URL: <https://epa.gov/air-emissions-inventories/2014-national-emissions-inventory-nei-data> (last access: 15.05.2020).
11. Бондаревич Е.А., Коцюржинская Н.Н., Жилиева О.А., Самойленко Г.Ю., Климович К.И., Игумнов С.А. Мониторинг загрязнения снежного покрова г. Читы тяжелыми металлами // *Изв. вузов. Прикладная химия и биотехнология.* 2018. Т. 8, № 2. С. 132–144.
12. Юсупов Д.В., Степанов В.А., Трутникова Р.В., Могилов А.А. Минеральный геохимический состав твердого осадка в снеговом покрове г. Благовещенск (Амурская область) // *Изв. Томс. политех. ун-та.* 2014. Т. 324, № 1. С. 184–188.
13. Сорокина О.И., Кошелева Н.Е., Касимов Н.С., Голованов Д.Л., Бажа С.Н., Доржготов Д., Энх-Амгалан С. Тяжелые металлы в воздухе и снежном покрове Улан-Батора // *География и природные ресурсы.* 2013. № 3. С. 159–170.

V.N. Makarov, N.V. Torgovkin. Geochemistry of particulate matter in the winter atmosphere of Yakutsk (by snow cover).

The quantitative and physico-geochemical characteristics of particulate matter in the winter atmosphere of Yakutsk, accumulating in the solid phase of the snow cover, are examined. Snow survey was carried out on the territory of the city in 2020. Based on modern methods of analysis the features of the transformation of the chemical composition of particulate matter in the winter atmosphere of an urbanized territory are analyzed. The main source of pollution of the winter atmosphere of the city is motor transport; energy facilities and industrial enterprises contribute less. The features of the macro- and microelement composition of the solid phase of snow on the territory of the city have been ascertained. The intensity of the intake of chemical elements with winter dust varies within 6–7 mathematical orders: from a maximum of 103–104 mg/(m²·day) for Ca, Fe, and Al, to a minimum of ≤10–3 mg/(m²·day) for Pt, Au, and Hg. The most unfavorable from a sanitary point of view is the fallout of Fe, Zn, and As from the winter atmosphere. Heavy metal pollution of the snow cover on the territory of Yakutsk is noticeably lower than in a number of cities in Eastern Siberia.

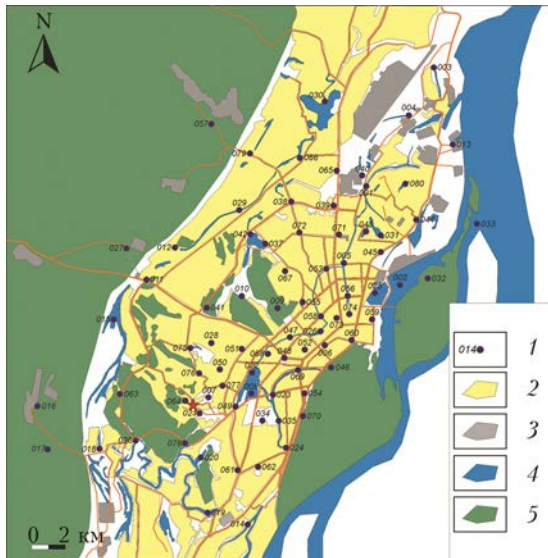


Рис. 1. Территория отбора фактического материала: 1 – пункт отбора проб; 2 – селитебная зона; 3 – промышленная зона; 4 – река, озера; 5 – леса, луга

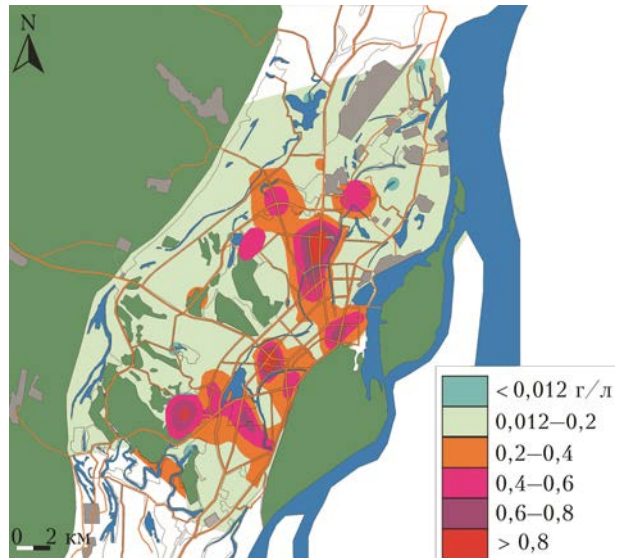


Рис. 2. Концентрация пыли в снежном покрове

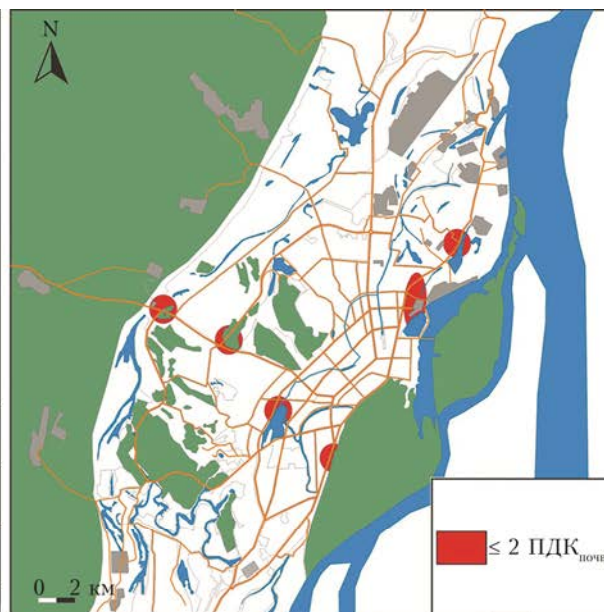
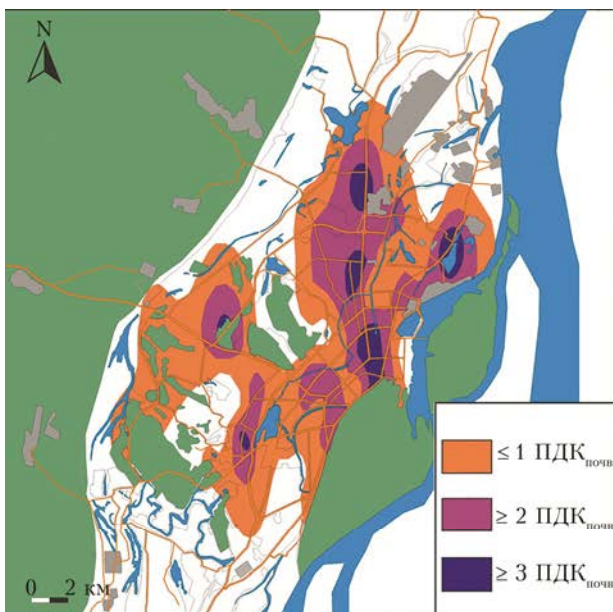


Рис. 3. Экологическая оценка As и Pb в зимней пыли: концентрация As (слева) и Pb (справа) относительно ПДК_{почв}