

УДК 550.462

АНАЛИЗ ВЫПАДЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ С АТМОСФЕРНЫМИ ОСАДКАМИ НА ТЕРРИТОРИИ ГОРОДА БЛАГОВЕЩЕНСКА

© 2016 В.И. Радомская¹, Д.В. Юсупов², Л.М. Павлова¹

¹Институт геологии и природопользования ДВО РАН

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Статья поступила в редакцию 22.05.2016

В результате снегового опробования урбанизированной территории на примере г. Благовещенска изучен минеральный состав и распределение 43 химических элементов в атмосферных осадках во взвешенной форме (твердом осадке). Электронно-микроскопическими исследованиями выявлены основные минералы в составе пылеаэрозолей. Факторный анализ данных позволил определить генезис компонентов в составе зимних атмосферных осадков.

Ключевые слова: снеговое опробование, урбанизированная территория, загрязнение, окружающая среда, факторный анализ

Снежный покров – это природный накопитель веществ, поступающих из атмосферы. Атмосферные осадки, проходя через нижние слои атмосферы, обогащаются примесями содержащихся в ней веществ. Поэтому изучение состава снега позволяет выявить приоритетные загрязняющие вещества и их источники. Данные о массе поллютантов в слое снега можно использовать как информацию о дозе токсичных веществ, поступающих в экосистему за холодный период года.

Изучение химического состава атмосферных осадков г. Благовещенска ведется несколько лет [1-5]. В то же время детального статистического анализа данных химического состава снежных осадков до настоящего времени не проводилось. Применение различных методов, таких как рентген-флуоресцентный, масс-спектрометрии с возбуждением атомов ионизации в индуктивно связанной плазме, позволяет получать большие массивы данных о химическом составе атмосферных осадков. При этом интерпретация полученных данных традиционными описательными методами значительно усложняется. Для исследования массива данных, формирующихся под действием большого количества факторов, решено использовать методы многомерной статистики и, в частности, факторный анализ. Он позволяет перейти от множества исходных переменных (химических показателей снежного покрова) к существенно меньшему числу новых факторов. Фактор при этом понимается как причина совместной изменчивости исходных переменных [6]. Интерпретация факторов через исходные переменные осуществляется посредством факторных нагрузок, которые показывают степень связи соответствующих переменных и факторов.

Цель работы: построение факторной модели химического состава твердого осадка снега г. Благовещенска.

Экспериментальная часть. Объектом исследования был снежный покров г. Благовещенска. Отбор 32 объединенных проб на территории города и фоновой пробы (Ам-34) был произведен согласно методическим указаниям в конце февраля 2012 г. (рис. 1). В

качестве условного фона выбрана территория, расположенная в 40 км к северу от города. Отбор снега проводили методом шурфа на всю глубину снежного покрова, за исключением 2-сантиметрового слоя над поверхностью почвы [7]. Пробу снега весом до 10 кг собирали в новые полиэтиленовые пакеты, переводили в талую воду при комнатной температуре в полиэтиленовых емкостях. После растапливания талую воду фильтровали через бумажные фильтры “синяя лента” с диаметром пор 1 мкм, фиксировали объем профильтрованной снеговой воды, сушили фильтр с взвесью при 105°C, взвешивали.

Химико-аналитические исследования нерастворимой фазы снега проведены в сертификационном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН (г. Черноголовка). Содержание элементов в пробах определяли масс-спектральным (X-7, *Thermo Elemental*, США) и атомно-эмиссионным (ICAP-61, *Thermo Jarrell Ash*, США) с индуктивно связанной плазмой методами анализа с использованием стандартных образцов (аналитик к.х.н. В.К. Карандашев).

На основе количества взвеси в каждой пробе снега рассчитывали среднесуточную пылевую нагрузку на территории города, а также нагрузку, создаваемую каждым из исследуемых элементов [8]. Показатель среднесуточной пылевой нагрузки (P_n) отражает приток пыли в мг (или кг) на поверхность городской территории площадью 1 м² (или км²) за период в 1 сут. Расчет нагрузки, создаваемой поступлением элементов в окружающую среду с пылью ($P_{тв}$), рассчитывали по следующей формуле [9]: $P_{тв} = C \times P_n$, где C – концентрация элемента в снеговой пыли (мг·кг⁻¹), P_n – среднесуточная пылевая нагрузка (кг·км⁻²·сут⁻¹). Рассчитывали коэффициенты концентраций (K_c) элементов относительно фоновых содержаний. Минеральный состав осадка проб изучали на бинокулярном микроскопе *Stemi 2000-C* и микроскопе ПОЛИМ Р-211 (аналитик к.г.-м.н. Л.И. Рогулина).

Статистической обработке подвергались результаты химических анализов твердого осадка снега с точек города Благовещенска. Элементы, содержание которых в 50% и более проб было меньше предела обнаружения используемого метода, были исключены из рассмотрения. Исходная матрица включала 44 показателя для 32 проб атмосферных осадков города. В качестве показателей использовались концентрации

Радомская Валентина Ивановна, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. E-mail: radomskaya@ascnet.ru
Юсупов Дмитрий Валерьевич, кандидат геолого-минералогических наук, доцент. E-mail: yusupovd@mail.ru
Павлова Людмила Михайловна, кандидат биологических наук, заведующая лабораторией. E-mail: pav@ascnet.ru

рассматриваемых ингредиентов и данные по пылевой нагрузке. Исходные данные представлены в виде плотности выпадений исследованных веществ ($\text{мкг}/\text{м}^2\text{-сут}$). Факторный анализ проводился методом

главных компонент. Для определения числа факторов использовали критерии Кэттелла и Кайзера, а для упрощения решения применяли варимакс-вращение. Расчеты выполнялись в пакете Statistica 7.0

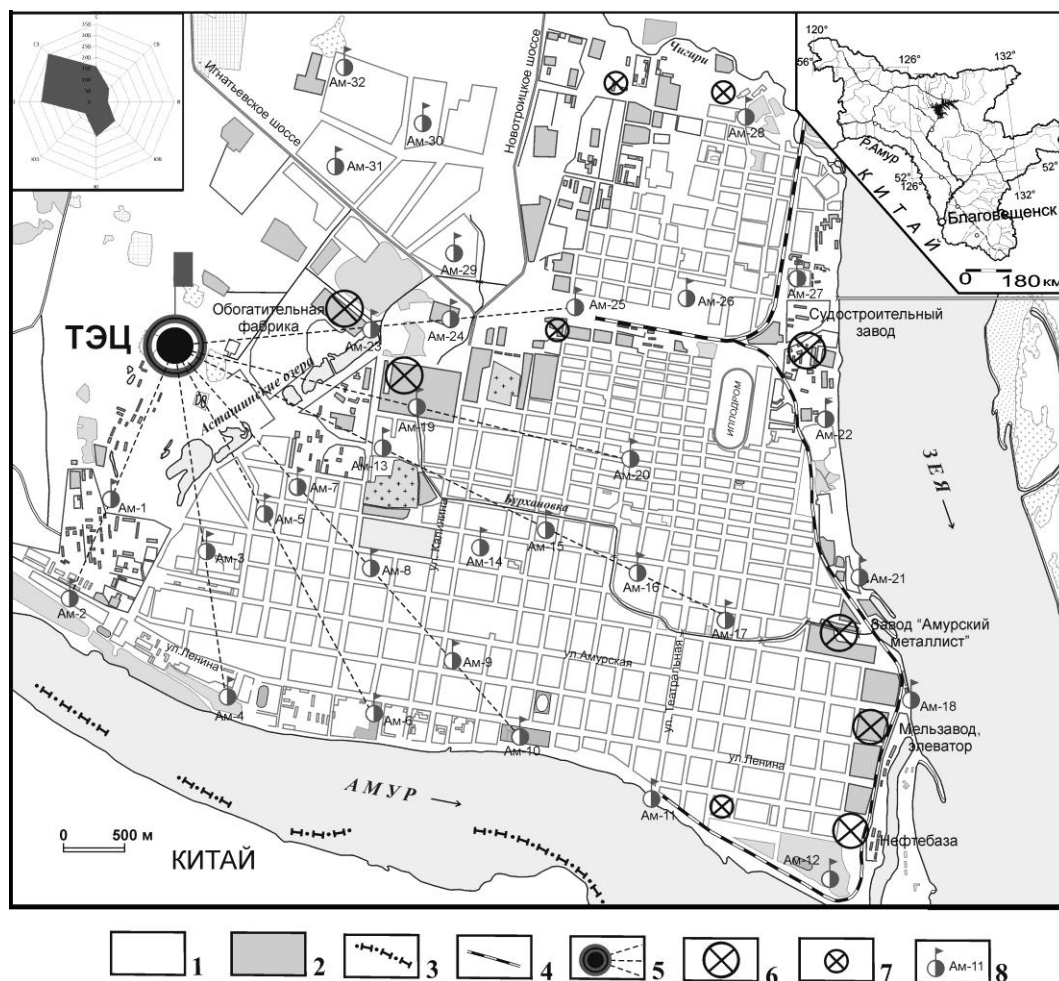


Рис. 1. Карта г. Благовещенска с точками отбора проб снега на городской территории:

1 – селитебная зона; 2 – промышленная зона, 3 – Государственная граница России с Китаем; 4 – железная дорога, 5 – ТЭЦ и под-факельные направления выбросов; 6 – заводы и производственные базы; 7 – котельные, 8 – точки отбора проб снега и их номера. Врезка слева – роза ветров в осенне-зимний период

Результаты и их обсуждение. Основа твердой фазы атмосферных аэрозолей на урбанизированных территориях определяется главным образом составом веществ, поступающих от антропогенных источников. Отфильтрованный осадок снега с территории г. Благовещенска представлял собой тонкозернистое (частицы менее 0,1 мм) вещество преимущественно чёрного, реже тёмно-серого цвета. Пробы снега с осадком черного цвета были отобраны вблизи ТЭЦ. Осадок черного цвета на 62-75% состоял из тонких обломков угля. В темно-сером осадке из проб, отобранных на расстоянии 2-3 км от ТЭЦ, преобладали кварц и полевои шпат, а количество частиц угля снижалось до 5-12%. В некоторых пробах присутствовали значимые количества светлой слюды, гидрогетита, магнитных и силикатных сферул, реже кальцита. В знаковых количествах отмечались амфиболы и пироксены, а также семена растений, техногенное стекло и металлическая стружка.

Элементный состав твердой фазы снеговых осадков г. Благовещенска приведен в табл. 1. Наибольшее превышение содержания над фоновыми показателями обнаружено для V – в 220 раз; для остальных элементов превышение на порядок меньше, например,

для марганца, селена, бериллия, кобальта, олова, бария в 9-11 раз. В ряду элементов на первом месте по содержанию стоит Al, средняя его концентрация составила 70 $\text{мг}/\text{г}$. Исследованные элементы можно разделить на несколько групп по содержанию: макроэлементы – основные породообразующие элементы (содержание каждого больше 1 $\text{мг}/\text{г}$) – Al, Fe, Ca, K, Na, Mg, Ti, S, Ba, Mn, P; микроэлементы (<1, но > 0,01 $\text{мг}/\text{г}$) – Zn, Sr, Zr, Pb, Cu, V, Rb, Ni, Y, Cr, Li, Co, Ga, Th, Nb, As и «ультрамикроэлементы» (<0,01 $\text{мг}/\text{г}$) – Sc, Be, W, Sb, U, Sn, Cs, Mo, Se, Hf, Tl, Ta, Cd, Bi, Ag. По значению коэффициента вариации крайне неоднородным распределением (более 100%) характеризуются Ag, сильно неоднородным (70-100%) – Cd, неоднородным (50-75%) – Cu, Hg, Bi, остальные изучаемые элементы имеют однородное распределение.

Обследование снегового покрова показало, что за зимний период пылевая нагрузка на всей территории Благовещенска составила от 14 до 210 $\text{мг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{сут}^{-1}$ (медиана 66,0 $\text{мг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{сут}^{-1}$), что соответствует низкому уровню пылевой нагрузки на воздушную среду города. Суточная пылевая нагрузка на фоновой точке и вовсе незначительная – меньше 1 $\text{мг}\cdot\text{м}^{-2}$, тогда как для кон-

тинентальных территорий фоновой считается пылевая нагрузка в 10-20 мг·м⁻²·сут⁻¹ [10].

Ореолы с более высокими значениями твердофазных выпадений 100-210 мг·м⁻²·сут⁻¹ простираются в восточной части города вдоль побережья Зеи (т.т. Ам-28, Ам-27, Ам-22, Ам-21, Ам-18, Ам-12) – в зоне влияния промышленных предприятий, а также в зоне выбросов печного отопления, авто- и железнодорожного транспорта (т.т. Ам-16, Ам-17, Ам-26, Ам-25). Для центральной части города в подфакельной зоне ТЭЦ (Ам-1-Ам-32) пылевая нагрузка значительно меньше и составила 20-80 мг·м⁻²·сут⁻¹. Среднесуточные значения

плотностей выпадения исследованных компонентов на рассматриваемой территории изменялись в широких пределах: от сотых долей микрограмма до нескольких граммов на квадратный метр (табл. 2). Таким образом, для территории г. Благовещенска выявлена значительная пространственная изменчивость химических показателей твердой фазы снеговых осадков. В связи с этим, представляет интерес статистический анализ результатов эколого-геохимических измерений в твердом осадке снега на территории г. Благовещенска.

Таблица 1. Числовые характеристики содержаний элементов в нерастворимой фазе снега на территории г. Благовещенска (мг/кг)

Элемент	m	Xmed	Min	Max	S	A	E	V	Kc
Na	11000±718	12612	2522	16321	4060	-0,7	-0,7	37	0,4
Mg	6492±284	6030	3015	10855	1608	0,2	1,0	25	6,7
Al	70225±1618	70655	51867	88385	9154	-0,2	-0,5	13	6,3
P	958±54	916	436	1877	307	0,9	2,1	33	3,8
S	1807±125	1800	500	3200	704	0,1	-0,5	39	13,8
K	16966±870	17848	8302	25735	4922	-0,2	-1,0	29	6,5
Ca	33680±2127	31089	15008	69325	12032	1,0	1,5	36	12,1
Ti	2758±75	2818	1679	3417	422	-0,8	0,5	15	5,2
Mn	1283±73	1201	542	2246	415	0,4	-0,2	32	11,1
Fe	34731±1477	34972	16786	58053	8357	0,1	1,1	24	6,8
Li	25,97±0,67	25,80	16,30	33,20	3,80	-0,3	0,4	15	4,9
Be	7,75±0,49	6,90	3,00	13,50	2,77	0,5	-0,7	36	9,5
Sc	9,90±0,49	10,10	4,40	19,50	2,77	1,1	3,8	28	4,7
V	66,62±3,62	64,60	23,60	120,0	20,48	0,7	1,4	31	220,4
Cr	45,04±1,87	45,20	20,20	69,60	10,58	0,0	0,6	23	3,2
Co	25,21±1,93	21,35	7,90	51,40	10,93	0,9	0,1	43	9,4
Ni	58,79±3,49	54,05	20,00	93,00	19,74	0,2	-0,7	34	1,6
Cu	88,72±8,15	75,10	39,70	212,0	46,08	1,4	1,4	52	6,8
Zn	491±36,22	409	203	898	205	0	-1,0	42	3,4
Ga	15,93±0,37	15,95	10,40	20,20	2,11	-0,3	1,0	13	5,0
As	12,43±1,06	11,55	0,10	32,40	5,98	1,5	4,1	48	5,2
Se	3,11±0,23	3,10	0,90	6,20	1,27	0,8	0,8	41	10,3
Rb	61,83±1,68	63,65	40,50	82,10	9,52	-0,3	0,1	15	5,3
Sr	488±36,22	425	255	1417	217	3	10	44	9,3
Y	51,64±3,71	46,65	16,50	98,00	20,97	0,6	-0,4	41	7,8
Zr	103±4,61	100	54	167	26	1	0,1	25	5,2
Nb	12,58±0,43	12,80	6,90	16,30	2,43	-0,7	-0,2	19	6,0
Mo	3,76±0,17	4,10	1,40	5,00	0,94	-0,9	0,0	25	4,8
Ag	0,32±0,06	0,21	0,08	1,80	0,35	2,9	10,0	109	2,2
Cd	0,75±0,11	0,62	0,20	3,62	0,61	3,6	16,1	81	5,7
Sn	4,01±0,19	3,90	1,90	6,10	1,10	0,1	-0,9	27	9,4
Sb	4,59±0,28	4,30	1,90	8,00	1,59	0,4	-0,7	35	6,1
Cs	3,80±0,20	3,70	2,00	8,40	1,13	2,2	8,2	30	4,0
Ba	1606±71	1482	1030	2570	400	0,8	0,04	25	10,4
Hf	2,93±0,13	2,85	1,60	4,40	0,72	0,3	-0,4	25	5,6
Ta	1,03±0,05	1,00	0,56	1,90	0,26	1,2	3,4	25	4,1
W	6,68±0,5	6,55	2,20	15,40	2,84	0,9	1,3	43	6,7
Hg	0,14±0,02	0,12	0,02	0,41	0,09	1,4	2,0	64	5,5
Tl	1,16±0,05	1,10	0,60	1,70	0,27	0,2	-0,4	23	5,8
Pb	91,69±6,53	84,80	34,50	185,3	36,97	0,6	-0,1	40	3,0
Bi	0,71±0,06	0,72	0,28	2,17	0,36	2,2	8,2	51	3,1
Th	15,81±0,7	16,00	8,60	24,30	3,98	0,1	-0,6	25	6,9
U	4,02±0,2	3,95	1,80	6,20	1,15	0,3	-0,4	29	6,7

Примечание: **m** – среднее ± ошибка среднего, **Xmed** – медиана, **Min** – минимум, **Max** – максимум, **S** – стандартное отклонение, **A** – асимметрия, **E** – эксцесс, **V** – коэффициент вариации, **Kc** – средний коэффициент концентрации

Таблица 2. Плотность выпадения (мкг/м²·сут.) компонентов в составе атмосферных осадков г. Благовещенска

Компонент	Ag, Cd, Ta, Hg, Tl, Bi	Be, Sc, As, Se, Mo, Sn, Sb, Cs, Hf, W, U, Nb	Li, V, Cr, Co, Ni, Cu, Ga, Rb, Y, Zr, Pb, Th	P, Zn, Sr	Na, Mg, S, Ti, Mn, Ba	Al, K, Ca, Fe
плотность выпадения	<0,1	0,1-1	1-10	11-100	101-1000	1001-10000

Максимальные значения выпадений отмечают для породообразующих макроэлементов, таких, как алюминий, кальций, калий, железо, что указывает на присутствие в атмосфере г. Благовещенска значительного количества пылевых частиц природного генезиса. Результаты факторного анализа представлены в табл. 3. Факторный анализ по данным плотности выпадения компонентов твердой фазы снега выявил наличие четырех факторов, ответственных за 91% дисперсии. Корреляционная матрица этих данных свидетельствует о тесной зависимости содержания почти всех элементов (за исключением Cd, Ag) от плотности выпадения общей массы пыли и высокой корреляционной связи элементов между собой ($r=0,45-0,98$). Наиболее существенен по величине факторной дисперсии первый фактор (60%), на долю второго фактора приходится 19,6% дисперсии (табл. 3). Факторы III и IV несут в себе незначительную долю (11,2%) информации. Для первого фактора высокие нагрузки характерны по Mg, Al, P, Ca, Ti, Mn, Fe, Li, Be, Sc, Cr, Co, Se, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cs, Ba, Hf, Ta, W, Tl, Th, U, П (пыль). Согласно факторному анализу параметры, объединившиеся в одном факторе, имеют одну природу поведения.

Наибольшее влияние среди местных источников химических элементов имеет топливно-энергетический комплекс. С учетом минералогического анализа и анализа химического состава используемых на

Благовещенской ТЭЦ углей мы предполагаем, что определенный вклад в повышенные значения фактора I привносится техногенным загрязнением при сжигании различных видов ископаемого топлива (уголь, мазут). Однако в данном случае с учетом того, что высокие нагрузки характерны для основных породообразующих элементов, вероятно, имеет место дополнительное наложение пылевых потоков от береговых отмелей Амура, каменного карьера и золоотвала, геометрически расположенных вдоль береговой линии на высокой части надпойменной террасы реки (с подветренной стороны от ТЭЦ). Для проверки данной гипотезы необходимо провести дополнительные исследования снегового покрова вдоль р. Амур в сторону с. Верхнеблаговещенск. Максимальные значения K, Na, Rb, Sb, Cu, Zn, Sn, Pb, П соответствуют второму фактору. Высокие концентрации микроэлементов, входящих в состав фактора II, могут быть связаны, как со свойствами почвообразующих пород (пыль), так и с техногенными процессами (транспорт). Фактор III, может быть назван халькофильным, т.к. представлен взаимоотношением с меньшими нагрузками Ag и Cd. Сочетание Hg и As (показателей IV фактора) является характерным компонентом для зоны влияния выбросов опытно-промышленного завода по переработке и анализу минерального сырья золотодобывающей компании «Петропавловск».

Таблица 3. Оценка факторных нагрузок при анализе плотности выпадения элементов в составе пыли

Факторная нагрузка	фактор			
	I	II	III	IV
+1	Mg, Al, P, Ca, Ti, Mn, Fe, Li, Be, Sc, Cr, Co, Se, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cs, Ba, Hf, Ta, W, Tl, Th, U	K, Na, Rb, Sb		Hg
0,8				
0,6	П	Cu, Zn, Sn, Pb, П	Ag, Cd	As
0,4	S, Rb, Sn	Al, P, Bi, Nb	Zn	S, Bi
0,2	K, Cu, Zn, As, Sb, Hg, Pb, Bi	Mg, S, Ca, Ti, Fe, Li, Sc, Cr, Ga, As, Sr, Zr, Mo, Cd, Cs, Ba, Hf, Ta, W, Tl, Th, U	S, Cr, Cu, Se, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi	V, Cr, Zn, Se, Tl, Pb
0	Na, Ag, Cd	Mn, Be, V, Co, Ni, Y, Ag, Hg	Mg, Al, P, Ca, Ti, Mn, Fe, Li, Be, Sc, V, Co, Ni, Ga, As, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cs, Ba, Hf, Ta, W, Hg, Th, U	Mg, Al, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Li, Be, Sc, Co, Ni, Cu, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ag, Cd, Cs, Ba, Hf, Ta, W, Th, U, П
-0,2			Na, П	Na
$\sigma^2, \%$	60	19,6	5,6	5,6

Примечание: П – пыль, σ^2 – дисперсия

Выводы: анализируя полученный факторный анализ пылеаэрозольных выпадений на территории г. Благовещенска, видно, что в массиве данных из 43 химических элементов было выделено 4 фактора, которые объясняют 91% изменчивости исходных данных. Структура совокупностей химических элементов для каждого из факторов указывает на преимущественную связь одного фактора с природной составляющей в виде пылевых потоков, а три других обусловлены антропогенной деятельностью. Факторный анализ в принципе имеет не единственное решение. Используя иные методы факторизации, можно получить решения, которые будут сопоставимы между собой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Куимова, Н.Г. Особенности химического и микробиологического состава снежного покрова г. Благовещенска / Н.Г. Куимова, В.И. Радомская, Л.М. Павлова и др. // Экология и промышленность России. 2007. № 2. С. 30-33.
2. Куимова, Н.Г. Мониторинг аэротехногенного загрязнения городской среды / Н.Г. Куимова, В.И. Радомская, Л.М. Павлова и др. // Экология урбанизированных территорий. 2008. № 1. С. 93-99.
3. Бородин, Н.А. Оценка загрязнения снежного покрова в г. Благовещенске // Естественные и технические науки. 2011. № 6. С. 135-139.
4. Юсупов, Д.В. Тяжелые металлы в пылевом аэрозоле северо-западной промышленной зоны г. Благовещенска (Амурская область) / Д.В. Юсупов, В.И. Радомская, Л.М. Павлова и др. // Оптика атмосферы и океана. 2014. Т. 27. №10. С. 906-910.
5. Павлова, Л.М. Высокотоксичные элементы в снежном покрове на территории г. Благовещенска / Л.М. Павлова, В.И. Радомская, Д.В. Юсупов // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геоэкология. 2015. № 1. С. 27-35.
6. Халафян, А.А. STATISTICA 6. Статистический анализ данных. 3-е изд. Учебник – М: ООО «Бином-Пресс», 2007. 512 с.

7. *Радомская, В.И.* Макрокомпонентный состав снежного покрова г. Благовещенска / *В.И. Радомская, Д.В. Юсупов, Л.М. Павлова* // Вода: химия и экология. 2014. №8(74). С. 95-103.
8. *Павлова, Л.М.* Уран и торий в пылевых аэрозолях на трансграничной (Россия-Китай) урбанизированной территории / *Л.М. Павлова, В.И. Радомская, Д.В. Юсупов, А.А. Лукичев* // Экология урбанизированных территорий. 2014. №2. С. 102-108.
9. *Радомская, В.И.* Биогеохимический отклик ландшафта на воздействие открытого способа разработки на примере Албынского золоторудного месторождения Приамурья / *В.И. Радомская, С.М. Радомский, Л.М. Павлова, Е.Н. Кулик* // Экологическая химия. 2015. № 4. С. 207-218.
10. *Сает, Ю.Е.* Геохимия окружающей среды / *Ю.Е. Сает, В.А. Ревич, Е.П. Янин* и др. – М.: Недра, 1990. 335 с.

THE ANALYSIS OF CHEMICAL ELEMENTS FALLOUT WITHIN ATMOSPHERIC PRECIPITATION ON THE BLAGOVESCHENSK CITY TERRITORY

© 2016 V.I. Radomskaya¹, D.V. Yusupov², L.M. Pavlova¹

¹Institute of Geology and Nature Management FEB RAS

²National Research Tomsk Polytechnic University

The mineral composition and distribution of 43 chemical elements in suspension (suspended particulate matter) in the atmospheric precipitation were studied as the result of snow testing of urbanized territory through the example of Blagoveschensk city. The based minerals as components of dust aerosol are discovered by electron microscope investigation. Components genesis as part of winter atmospheric precipitation was determined by factor analysis.

Key words: *snow testing, urbanized territory, contamination, environment, factor analysis*

Valentina Radomskaya, Candidate of Chemistry, Leading Research Fellow E-mail: radomskaya@ascnet.ru
Dmitriy Yusupov, Candidate of geology and Mineralogy, Associate Professor. E-mail: yusupovd@mail.ru
Lyudmila Pavlova, Candidate of Biology, Chief of the Laboratory. E-mail: pav@ascnet.ru