

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ ИМ. А.П. ВИНОГРАДОВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

*На правах рукописи*

Филимонова Людмила Михайловна

**ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ  
СНЕГОВОГО ПОКРОВА В ЗОНЕ ВЛИЯНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО ЗАВОДА  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

25.00.36 – Геоэкология

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:  
кандидат геолого-минералогических наук  
Бычинский Валерий Алексеевич

ИРКУТСК – 2017

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ .....	4
<b>ГЛАВА 1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ И ОЦЕНКИ ТЕХНОГЕННОЙ</b>	
<b>НАГРУЗКИ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ .....</b>	
8	8
1.1. Проблемы геоэкологической оценки состояния снегового покрова.....	8
1.2. Геохимические особенности воздействия крупных промышленных производств на окружающую среду .....	16
1.3. ГИС-технологии и физико-химические модели как способ представления данных мониторинга окружающей среды .....	20
1.4. Основные принципы физико-химического моделирования процессов взаимодействия пылеаэрозолей с компонентами окружающей среды .....	21
Выводы .....	24
<b>ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА ИССЛЕДОВАНИЯ</b>	
<b>И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА</b>	
<b>СНЕГОВОГО ПОКРОВА. ....</b>	
25	25
2.1. Физико-географическая характеристика района .....	25
2.2. Влияние климатических условий на рассеивание вредных веществ в атмосфере .....	27
2.3. Геоэкологические проблемы .....	28
2.3.1. Воздействие Ново-Иркутской ТЭЦ .....	28
2.3.2. Автотранспорт.....	29
2.3.3. Филиал ОАО «РУСАЛ Братск» .....	30
2.4. Методы исследования элементного состава снегового покрова и оценки техногенной нагрузки .....	31
2.4.1. Атмогеохимические исследования .....	32
2.4.2. Аналитические исследования.....	33
2.4.3. Химический и минеральный состав твердого осадка снега.....	35
2.5. Обработка данных.....	37
2.6. Подготовка представления данных в картографическом виде.....	39
Выводы .....	42

ГЛАВА 3. АЭРОЗОЛИ КАК ПОКАЗАТЕЛЬ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ .....	43
3.1. Вещественный состав природных и техногенных пылеаэрозолей.....	43
3.2. Минеральный и химический состав снегового покрова.....	45
3.3. Закономерности пространственного распределения техногенной нагрузки.....	55
3.4. Оценка эколого-геохимического состояния территории г. Шелехова с помощью геоинформационного обеспечения.....	71
Выводы .....	78
ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ, ФОРМИРУЮЩИХСЯ В ЗОНЕ ВЛИЯНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ ПРОИЗВОДСТВ.....	80
4.1. Физико-химическое моделирование растворения твердых аэрозолей в снеговой воде .....	80
4.2. Сопоставление составов атмосферных осадков фоновых и техногенно-нагруженных участков .....	84
4.3. Сопоставление результатов физико-химического моделирования и данных РФА .....	100
Выводы .....	104
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	106
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	109
ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	125
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	129
ПРИЛОЖЕНИЕ В .....	133

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Крупнейшие предприятия Иркутского промышленного центра – Филиал ОАО «РУСАЛ Братск», топливно-энергетический комплекс (Ново-Иркутская ТЭЦ), стройиндустрия – составляют мощный промышленный узел, выбросы загрязняющих веществ которого оказывают воздействие на окружающую среду. Изучение геоэкологической обстановки, опирающееся на анализ содержания в природных объектах широкого круга элементов, позволило определить пространственную структуру распределения токсичных элементов и идентифицировать источники загрязнения. В условиях нарастающего техногенного воздействия геоэкологический контроль за состоянием окружающей среды Иркутско-Шелеховского района приобретает все более актуальное значение.

Проблема техногенного воздействия алюминиевого производства исследовалась достаточно широко. Однако до настоящего времени процессы миграции и концентрации токсичных элементов детально не рассматривались. Имеется качественная оценка состава, но данные о формах существования поллютантов в твердом осадке и снеговой воде ограничены и не позволяют оценить возможные пути их преобразования в почвах и природных водах.

**Цель работы** – разработка компьютерных средств изучения геоэкологической обстановки крупных промышленных центров, основанных на современных ГИС-технологиях и физико-химических моделях воздействия на экосистемы газопылевых выбросов.

### **Основные задачи исследования:**

- дать количественное описание распределения химических элементов в снеговом покрове, определить параметры и состав техногенной нагрузки;
- определить геохимические ассоциации элементов, характеризующие различные типы газопылевых выбросов;
- разработать физико-химическую модель преобразования газопылевых выбросов и определить формы существования элементов-загрязнителей в растворе и твердых фазах;

– на основе полученных данных построить моноэлементные и полиэлементные карты ореолов техногенной нагрузки, поступающей с атмосферными аэрозолями.

### **Защищаемые положения.**

1. Геоинформационная система, основанная на наборе интегральных показателей (суммарный показатель загрязнения  $Z_C$ , пылевая нагрузка  $P$ , коэффициенты концентрации  $KK$ ), обеспечивает объективную оценку качества окружающей среды и позволяет отслеживать пространственные границы зон техногенной нагрузки.

2. Методами статистического анализа химико-аналитических данных установлено, что основными маркерами загрязнения окружающей среды алюминиевым производством в Иркутско-Шелеховском промышленном районе являются Al, Na, As, Li, Ni, F, Cd, Be. Теплоэнергетический комплекс – источник Si, Fe, Mg, Mn, В. Под воздействием автотранспорта, дорожного и жилищного строительства накапливаются V, Zn, Cd, Pb, Ca, Cr, Mn, Co, Cu, C, S.

3. С помощью физико-химического моделирования установлено, что в зонах с высокой техногенной нагрузкой алюминиевых производств в снеговой воде накапливаются  $SO_4^{2-} \rightarrow Cl^- \rightarrow F^- \rightarrow Ca^{2+} \rightarrow Mg^{2+} \rightarrow Na^+$ . Преобладающими формами существования токсичных элементов являются  $Be(OH)^+$ ,  $NiF^+$ ,  $Ni(OH)^+$ ,  $PbCl^+$ ,  $Pb(OH)^+$ ,  $PbF^+$ ,  $Zn(OH)^+$ ,  $ZnF^+$ ,  $CuF^+$ ,  $Cu(OH)^+$ ,  $CdCl^+$ ,  $AlF^{2+}$ . В твердом осадке накапливаются новообразованные минеральные фазы: гиббсит, каолинит, манганит, флюорапатит. Микроэлементы существуют в форме  $Zn_2SiO_4$ ,  $Be(OH)_2$ ,  $As_2O_5$ ,  $Cu(OH)_2$ ,  $CrO_2$ ,  $CaF_2$ , Ni-амезита, касситерита, стронцианита.

### **Научная новизна работы.**

Определены корреляционные зависимости концентрирования химических элементов в снеговой воде и твердом осадке снега, поступающих с газопылевыми выбросами, что позволило рассчитать суммарный показатель загрязнения  $Z_C$  для Шелеховского промышленного района.

Выявлены ассоциации химических элементов, характерные для выбросов алюминиевых производств и теплоэнергетического комплекса.

Установлены основные минеральные фазы, присутствующие в твердых аэрозолях, и оценена их потенциальная растворимость.

С помощью физико-химических моделей установлены основные закономерности миграции токсичных элементов с водными растворами.

**Практическая значимость работы.** Результаты исследований позволили разработать качественно новый способ выявления техногенных аномалий, которые обычными методами не обнаруживаются. Это позволяет дать точную количественную оценку экологического состояния зоны воздействия алюминиевых производств, определив процессы последующего преобразования газопылевых выбросов. Высокая чувствительность представленного метода позволит своевременно выполнять природоохранные мероприятия. Материалы диссертационной работы используются для создания методических учебных программ и проведения практических работ по курсу «Геоэкология» для студентов ИГУ.

**Личный вклад автора.** Автор принимала участие в полевых работах с 2011 по 2014 годы. В общей сложности обработано и подготовлено к анализу 174 пробы снежного покрова, проведена химико-аналитическая обработка и теоретическое обобщение полученных данных. Подготовлена база данных для построения картографических моделей. Создана физико-химическая модель преобразования атмосферных аэрозолей, взаимодействующих с природными водами.

**Апробация работы и публикации.** Основные положения и отдельные результаты исследования докладывались и обсуждались на межрегиональных научно-практических конференциях «Экологические и медицинские проблемы Сибири» (г. Ангарск, 2012 г.), «Актуальные проблемы геологии, планетологии и геоэкологии» (г. Иркутск, 2013 г.), «Малые реки, экология и перспективы развития» (г. Чебоксары, 2012 г.), «Экологическая геология и рациональное недропользование» (г. Санкт-Петербург, 2013 г.). По теме диссертации опубликовано пять статей из перечня ведущих периодических изданий ВАК РФ, две из которых в журналах из перечня WOS.

**Фактический материал.** При выполнении работы автор использовала данные, полученные Институтом геохимии СО РАН в результате многолетних геоэкологических исследований, проведенных в районе г. Шелехова и г. Иркутска. Работы велись под научным руководством В.И. Гребенщиковой и В.А. Бычинского. В основу работы положены результаты анализов 174 снеговых проб.

**Структура и объем работы.** Работа состоит из введения, четырех глав и заключения, изложенных на 134 страницах машинописного текста, содержит 16 таблиц, 33 рисунка и список литературы, насчитывающий 153 наименования.

**Благодарности.** Автор выражает благодарность: научному руководителю к.г.-м.н. В.А. Бычинскому за помощь и постоянное внимание к работе; д.г.-м.н. К.В. Чудненко, д.х.н. В.Л. Таусону, д.г.-м.н. В.А. Гребенщиковой, д.х.н. А.А. Тупицыну, к.х.н. А.В. Мухетдиновой за обсуждение работы и ценные советы; к.г.-м.н. А.В. Паршину, к.г.-м.н. А.Е. Будяку, С.Н. Просекину, сотрудникам аналитического отдела ИГХ СО РАН за рекомендации и оказание помощи в полевых работах. Огромная благодарность за консультации при проведении аналитических измерений д.х.н. И.Е. Васильевой, д.ф.-м.н. Е.В. Шабановой, к.г.-м.н. О.В. Зарубиной, к.х.н. О.Ю. Белозеровой. Автор искренне благодарна за поддержку всем коллегам лаборатории геохимии окружающей среды и физико-химического моделирования.

# ГЛАВА 1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ И ОЦЕНКИ ТЕХНОГЕННОЙ НАГРУЗКИ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

## 1.1. Проблемы геоэкологической оценки состояния снегового покрова

Развитие промышленного производства, увеличение количества автотранспорта приводит к системному росту вредных выбросов. Во многих промышленных центрах России уже сформировались площадные аномалии загрязняющих веществ, представляющие собой техногенные геохимические субпровинции (Языков и др., 2010). Экологическая обстановка, сложившаяся в урбанизированных регионах, способствует развитию заболеваемости населения, наносит значительный ущерб окружающей среде. В условиях крупных городов наиболее опасными источниками загрязнения атмосферы являются выбросы крупных промышленных предприятий, топливно-энергетических комплексов и автотранспорт.

Крупнейшая аналитическая организация Mercer Human в 2012 году опубликовала список десяти самых загрязненных промышленных центров планеты. В этом списке оказались сразу три Российских города: Норильск, Дзержинск и поселок Рудная Пристань. В полном списке находятся 35 городов. Самыми экологически опасными зонами признаны в России Республика Коми, Магнитогорск, Карачай, Волгоград и Кольский полуостров.

Значительный вклад в загрязнение окружающей среды вносит алюминиевая промышленность. Степень воздействия на окружающую среду в значительной мере зависит от технологии производства, качества сырья, энергопотребления и ландшафтно-геохимических факторов. Основные загрязняющие вещества, поступающие в атмосферу, это фтористые соединения, диоксиды углерода и серы, полиароматические углеводороды (таблица 1).

Ведущими производителями первичного алюминия в мире являются Китай (33 %), Россия (18 %), Канада (18 %), США (12 %), Австралия (около 10 %), Бразилия (8 %) и Норвегия (около 7 %). Это обусловлено, в первую очередь, наличием в этих странах источников дешевой электроэнергии, сырьевых и трудовых ресурсов.



Таблица 1 – Основные компоненты газопылевых выбросов алюминиевого производства (Головных и др., 2004)

<b>Вещество</b>	<b>Количество выбросов (кг/т алюминия)</b>
Диоксид углерода (газ)	1500
Оксид углерода (газ)	300
Соединения фтора (газ)	25
Соединения фтора (тв.)	15
Диоксид серы (газ)	15
Полиароматические углеводороды (ПАУ)	0,07
Свинец (тв)	0,08
Цинк (тв)	0,04
Никель (тв)	0,03
Кадмий	0,015

В настоящее время в России функционируют 12 заводов по производству первичного алюминия. Из них шесть находятся в Сибири – Братский (БрАЗ), Иркутский (ОАО «РУСАЛ Братск»), Красноярский (КрАЗ), Саянский (САЗ), Новокузнецкий (НкАЗ), Хакасский (ХАЗ), два на Урале – Богословский (БАЗ), Уральский (УАЗ) и четыре на северо-западе страны – Волгоградский (ВгАЗ), Волховский (ВАЗ), Надвоицкий (НАЗ), Кандалакшский (КАЗ). В сумме все заводы производят более 3,6 млн. т в год.

В 60–80 годы прошлого столетия основные средства вкладывались в строительство новых заводов, оборудование не подвергалось необходимой модернизации. При ничтожно малом бюджете (686,8 млрд. рублей на 1998 год – меньше бюджета самого небогатого штата США) ни о каком улучшении экологической ситуации не могло быть и речи. Затраты России на обеспечение экологической безопасности составляют лишь 0,15 % от ВВП (минимальный предел 5 %), а эко-

логические потери при этом достигают 15–20 % от ВВП, в то время как предельная величина 5 % (Сирина, 2009).

Иркутская область, располагая большой площадью лесных массивов, имеет значительный положительный баланс по ресурсам чистого воздуха, однако ее интенсивное промышленное освоение, формирование крупных производственных комплексов, концентрирующихся на ограниченных территориях, привело к значительному техногенному прессингу на воздушную среду в местах проживания большинства населения области.

В конце 2010 года Главной геофизической обсерваторией им. А.И. Воейкова проводилось широкомасштабное исследование по загрязнению атмосферного воздуха более чем в 250 городах России. Оно показало, что в списке самых грязных городов страны 7-е место принадлежит Братску, 11-е Иркутску, 34-е Шелехову (Ежегодник ..., 2012).

Деятельность алюминиево-энергетических комплексов вызвала существенные изменения в экосистемах. Это выражается в загрязнении снегового покрова, почв, поверхностных вод, донных отложений органическими веществами, а также F, S, Al, Be, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, As, Zn.

Из перечисленных компонентов наиболее детально исследовано загрязнение окружающей среды фторидами (Аншиц и др., 1991). Сравнительные оценки предприятий разных стран (Billehang, Oye, 1981) показывают, что общая сумма соединений фтора, поступающих в систему газохода, для электролизеров на одну тонну выпуска алюминия составляет для обожженных и самообжигающихся анодов 25 и 40 кг/т соответственно. Несмотря на мировой опыт в ограничении мощности заводов (до 200–300 тыс. т/год), использовании сложных систем очистки отходов и жесткой регламентации нормы выбросов, в России строятся заводы, ориентированные главным образом на дешевую электроэнергию, без учета местных условий. Например, только два завода – Братский и Красноярский, с общей мощностью почти 2 млн. т/год – обеспечивают около 57 % общероссийского и 7 % мирового выпуска алюминия. Заявление компании ОАО «РУСАЛ» о строительстве Богучанского (проектная мощность ~ 600 тыс. т/год) и Тайшетского

(~ 750 тыс. т/год) заводов, а также планирование увеличить к 2017 г. производительность предприятий алюминиевого комплекса г. Саяногорска до 1 млн. т алюминия в год показывает, что вопросы экологической безопасности региона и международный опыт не были учтены полностью в этих планах (Преловский, 2011).

Согласно опубликованным данным, современное состояние окружающей среды в г. Шелехове, вблизи которого расположен Филиал ОАО «РУСАЛ Братск», характеризуется высоким уровнем загрязнения не только воздуха, но и почв, растительности и вод, а также нарушением состояния лесных массивов, ухудшением здоровья населения в виде высокого риска заболеваемости (Белозерцева, 2000).

Количество газопылевых выбросов и твердых отходов определяется тем, что на получение одной тонны алюминия расходуется наряду с фтором, поступающим с фтористыми солями, используется 10 кг серы, присутствующей в анодной массе, и 20 кг натрия, привносимого с кальцинированной содой, используемой в системе газоочистки. Таким образом, с 1962 г. на территорию, прилегающую к Шелеховскому промышленному району, с газопылевыми выбросами и твердыми отходами поступило приблизительно 100 тыс. т. фтора, 150 тыс. т серы и около 80 тыс. т. натрия. «Сухая» газоочистка, внедряемая на алюминиевом заводе, обеспечивает более полное удаление фторидов. Однако этот способ в сравнении с «мокрой» газоочисткой менее эффективен по отношению к диоксиду серы, содержание которого будет возрастать, так как в настоящее время при изготовлении анодов используются высокосернистые нефтяные коксы (Мухетдинова, 2010). В связи с этим контроль за содержанием фтора, серы, натрия и других продуктов техногенеза в атмосфере и твердых аэрозолях в зоне влияния завода с использованием снегового покрова как индикатора загрязнения природной среды – востребованное и актуальное направление исследований.

Как отмечалось ранее, в Иркутском научном центре исследования состава снегового покрова активно исследуются с 1982 года. Остановимся на тех работах, которые изначально направлены на изучение газопылевых выбросов алюминиевых производств.

В работе Королевой и др. (1998) приведены данные, редко встречающиеся в исследованиях загрязнения снегового покрова. Показан не только уровень накопления тяжелых металлов, но и изменение содержания полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Выявлена важная закономерность: соотношение содержания тяжелых металлов в снеговой воде и твердом осадке по мере удаления от источника загрязнения меняется. В растворе их концентрация становится больше, чем в твердом осадке. Содержание ПАУ также уменьшается, а высокомолекулярных углеводородов возрастает. Следовательно, вещества, поступившие с газопылевыми выбросами, активно растворяются. Результаты аналитических исследований показали, что основная доля органического вещества в выбросах алюминиевого производства представлена ПАУ, неустойчивыми в обычных условиях.

В обширном обзоре Пампуры В.Д. и др. (1993) обобщены данные многолетних исследований снегового покрова Прибайкалья, проведенных в районах с различными типами ландшафта. Представлены новые оценки фоновых значений содержания металлов для жидкой фазы снега, что, несомненно, представляет методический интерес. Показано, что анализ твердого осадка и фильтрата снежной воды на содержание поллютантов дает возможность выявлять источники их поступления и прогнозировать последствия воздействия техногенных процессов на окружающую среду. Геохимические исследования и картографирование снегового покрова, выполнявшиеся в период с 1986 по 1992 годы на обширной территории промышленно-сельскохозяйственного региона Восточной Сибири и Прибайкалья, привели к возможности объективной оценки уровней техногенного загрязнения не только воздушной среды, но также почв и поверхностных вод. Сделан важный вывод о необходимости количественных исследований влияния загрязнений снегового покрова на пахотных землях и процессов закисления поверхностных вод.

Особого внимания заслуживают материалы, представленные в работе «Суммарное загрязнение снежного покрова Иркутско-Зиминского региона пылевыми выбросами» (Атлас..., 2004) выполненной государственными геологическими предприятиями «Сосновгеология» и «Иркутскгеология». В ней надежно

обосновано, что крупнейшим источником загрязнения атмосферы на территории региона является Иркутский алюминиевый завод, расположенный в г. Шелехове. В выбросах этого завода зафиксирован широкий круг различных химических элементов и соединений. Наиболее опасными из них являются элементы 1 класса опасности – фтор и бериллий. С помощью картирования удалось показать, что загрязнение носит мозаичный характер, что обусловлено как неравномерным распределением выбросов алюминиевого завода, а также выбросами котельных, работающих на угле в поселках и селах.

В журнале «Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, криология за 2011 представлена статья В.А. Скворцова и др. (2011), в которой на основании проведенных наблюдений за пылевой нагрузкой установлена взаимосвязь состава кристаллических фаз аэрозолей с деятельностью промышленных предприятий, расположенных в данных городах. Для предприятий систем теплоэнергетики характерны минералы – муллит, магнетит; для предприятий химической промышленности – карбонаты; для металлургических систем (алюминиевые заводы) – корунд и различные его модификации; для горнорудных природно-технических систем состав кристаллических фаз аэрозолей соответствует петрографическому составу разрабатываемых в карьерах пород. Авторы считают, что для снижения техногенной нагрузки необходима своевременная утилизация скапливающихся отходов.

В работе Янченко и др. (2008) рассмотрены характерные особенности поступление фтора, серы и натрия в атмосферу при производстве первичного алюминия в Прибайкалье. Годовые потоки, а также нагрузка на территорию свидетельствуют о том, что начиная с 1962 г. при производстве алюминия в Прибайкалье в окружающую среду поступает значительное количество фтористых и сернистых соединений. Применяемая содо-бикарбонатная очистка газовых выбросов алюминиевых производств сопровождается значительными выбросами соединений натрия. Это нейтрализует кислотные выбросы фтористых и сернистых соединений и позволяет прогнозировать их преобразование.

Исследования В.Л. Макухина и др. (2010) показали, что при небольших скоростях ветра превышение ПДК фтористого водорода отмечено на расстоянии до

15 км от Братского алюминиевого завода. Превышение ПДК диоксида серы наблюдается на расстоянии до 3 км от завода. Выполнены оценки доли массы осевшего на поверхность Братского водохранилища фтора, согласно которым на поверхность Братского водохранилища площадью 350 км<sup>2</sup> за год оседает примерно 1,5 % выбрасываемого фтора.

С точки зрения геохимии воздействие Иркутского алюминиевого завода наиболее детально исследовано Белозерцевой И.А. (2003). По характеру распределения выделены три группы с разной концентрацией в системе снег–почва. Первая группа химических элементов (F, Al, Na, Mn, Ba) характеризуется тем, что их содержание в снеге превышает более чем в 50 раз фоновые и в 5 раз содержание в почве. Вторая группа включает Ca и Cu. Их содержание в снеге превышает фоновое в 25–50 раз и в почве в 3–5 раз. Третью группу (Co, Ni, Sr, Mg, Fe, Ti, V, Cr) характеризует среднее содержание в снеге (с превышением фона в 8–25 раз) и очень низкое в почве (с превышением менее чем в 3 раза). В этой работе техногенное происхождение этих аномалий было впервые надежно обосновано.

Региональное экогеохимическое картирование, основанное на полуколичественном анализе, позволило идентифицировать области загрязнения и выполнить их детальное исследование (Belogolova, Koval, 1995). Построенные карты распределения микроэлементов, точно согласуются установленными ранее индустриальными зонами. В статье указаны три главных зоны, нуждающиеся в постоянном геоэкологическом контроле: 1 – индустриальная зона города Иркутска (высокое содержание, Ag, Cu, Zn, Pb, Ni, Cr); 2 – зона г. Шелехова (F, Mo, Cu, Pb, Cr, U); 3 – сельскохозяйственная зона в северной части области (высокие уровни Ni, Co, Ti, V, P, F, U).

Обобщение опыта работ по исследованию снегового покрова на территории Восточной Сибири показало, что систематическое опробование на опорных станциях дает возможность оценки временной связи техногенных аномалий в снеге с техногенной нагрузкой и вероятным изменением геохимического локального фона и снегового покрова почв и вод (Королева, Холодова, 2013). Показано, что наибольшую нагрузку по уровню накопления тяжелых металлов испытывают город-

ские районы, где в связи с большей запыленностью преобладают нерастворимые формы. На фоновых участках, напротив, преобладают растворимые формы металлов. Данные результаты изучения атмосферных осадков в зоне влияния техногенных источников и городских агломераций могут быть использованы для определения локального и глобального геохимического фона элементов имеющих техногенное происхождение.

Специалистам, исследующим последствия возрастающей техногенной нагрузки, следует обратить внимание на работы (Гамаюнова и др., 2008, Руш, Королева, 2011, Королева и др., 2013, Белозерова и др., 2002), в которых не только подробно рассматривается микроэлементный и фазовый составы снега, но и дается общая оценка состояния окружающей среды.

На основе результатов геоэкологических исследований, полученных учеными Иркутского научного центра, сделан ряд важных выводов, позволяющих оптимизировать и детализировать последующие работы. Во-первых, газопылевые выбросы алюминиевых заводов обладают четкой геохимической спецификой, прежде всего это фтор, натрий, сера, алюминий, бериллий, хром, полиароматические углеводороды. В твердых аэрозолях всегда присутствуют  $\gamma$ -глинозем и его различные модификации, фториды алюминия и натрия (криолит, хиолит, трифторид алюминия), сульфаты. Большая часть этих соединений в условиях, когда в снеговой воде содержание фтора высоко, легко растворима. По мере удаления от источника концентрация токсичных элементов снеговой воде по сравнению с твердым осадком снега возрастает. Эти данные заставляют с особым вниманием исследовать пути преобразования газопылевых выбросов в окружающей среде и определить наиболее вероятные формы миграции и накопления потенциально опасных элементов.

Достигнутый в последние годы значительный прогресс в использовании снежного покрова в качестве показателя загрязнения природной среды позволил перейти к качественно новому виду работ – физико-химическому моделированию процессов преобразования пылеаэрозолей, поступивших с атмосферными осадками. Результаты такого мониторинга могут быть использованы не только для оп-

ределения уровней загрязнения окружающей среды, но и для решения более сложных задач – определения форм накопления поллютантов в окружающей среде и реальной мощности выбросов предприятий.

Снег является долговременной депонирующей средой, он не активен в химическом и биологическом отношении в сравнении с почвой. В нем не происходит значимых химических изменений веществ, это надежный индикатор состояния атмосферы, хранящий информацию о пространственном распределении химических элементов и интенсивности действия источников выбросов за все время существования снегового покрова.

Несмотря на успешное использование снегогеохимической съемки в геоэкологических исследованиях, некоторые важные вопросы остались не решенными. В частности, слабо изучена роль одного из основных геохимических барьеров снег – почва. Не определены фоновые содержания многих микроэлементов. Несмотря на то, что способы определения фоновых концентраций компонентов прописаны достаточно подробно, чаще всего фон рассчитывается без учета естественных биогеохимических, геохимических и гидрогеохимических особенностей района работ. Не принимается во внимание минеральный состав аэрозолей, определяющий формы существования элементов в объектах окружающей среды. В результате определяется условный, а не локальный фон, и состояние экосистемы оценивается на качественном уровне. В то время как требуется определение форм существования и ранжирование этих форм по степени экологической опасности с последующим использованием полученных результатов в подробном картировании геоэкологической обстановки (Просекин, Филимонова, 2017).

## **1.2. Геохимические особенности воздействия крупных промышленных производств на окружающую среду**

Активное накопление загрязняющих веществ в снежном покрове вызвано конденсацией летучих соединений, адсорбцией из воздуха газообразных соединений и оседанием техногенной пыли, обогащенной токсичными элементами (Василенко, 1985).



Химический состав атмосферных осадков исследовался на протяжении 100 лет (Вотинцев, Ходжер, 1981; Вотинцев, 1966). Изучению свойств аэрозолей и закономерности их перемещения с воздушными массами посвящены работы Селезневой (1966), Меркулова (1996) и многих других. Исследовался химический состав аэрозолей крупных промышленных центров (Куценогий, 1997; Шатилов, 2001; Norra, 2001; Watson et al., 2001; Kim et al., 2003; Liu et al., 2005; Язиков, 2006 и др.). Особое внимание уделялось атмосферным аэрозолям Арктического региона (Boutron, 1972; 1982; Виленский и др..., 1976; Rahn, 1981; Sheredan, 1983; Виноградова, 1993). Эти исследования позволили установить, что основными источниками техногенного загрязнения являются электроэнергетика (27 %), цветная (22,5 %) и черная металлургия (15,8 %), нефтедобыча (9 %) и нефтепереработка (5,1 %), предприятия по добыче и переработке нефти (5,1 %), транспорт (13,1 %) (Экологическое ..., 2002). Каждому из источников свойственен индивидуальный спектр элементов. Отметим, что различные исследователи приводят существенно отличающиеся списки элементов-маркеров. Это определяется конкретикой задач и региональной спецификой. В данном случае рассмотрим те, которые считаются государственным стандартом. Так, автотранспорт служит источником Pb, Zn, Cu, Ni, Cr, Co; топливно-энергетический комплекс поставляет As, Cd, Hg, Se, Be, Co, Cr, Mn, Ni, Sb, Ge, Sc, U, Th; химические производства – Hg, Pb, Zn, W, Mo, Cu, Cr, Ni, Mn, Ba, Si, Fe, Al (Государственный доклад, 2014).

Систематическое изучение химического состава атмосферных осадков на территории бывшего СССР было предпринято по инициативе Е.С. Селезневой в 1957–1959 гг. (Селезнева, 1966). К моменту создания в 1972 г. Международной сети Глобальной службы атмосферы (ГСА) фонового мониторинга под эгидой Всемирной метеорологической организации (ВМО) в СССР были накоплены обширные данные по физико-химическим характеристикам атмосферных осадков, выяснены основные особенности их географических изменений. Основная цель международной сети ГСА ВМО – контроль глобального уровня загрязнения атмосферы и выяснение возможных последствий воздействия человека на климат. Так, кислотные дожди стали одной из важнейших экологических проблем (Husar, 1991, Galloway, 2001).

В нашей стране широкое применение геохимических методов для оценки экологического состояния техногенно-нагруженных территорий начаты под руководством Ю.Е. Саета в 1976 году (Методические ..., 1982; Сает и др., 1990). Эти исследования опирались на разработки А.П. Виноградова, В.В. Ковальского, В.А. Ковды и их последователей, что позволило быстро и эффективно обнаруживать источники загрязнения окружающей среды и пути миграции токсичных элементов (Методические ..., 1982; Методические ..., 1985).

Методологические подходы, применяемые в геохимии, в геоэкологических исследованиях широко использовались Г.А. Голодковской (1989), В.Н. Островским и Л.А. Островским (1994; 1998). Плановые исследования воздушного бассейна Прибайкалья начались в 1970–1980 годах. Они были направлены на изучение химического состава атмосферных осадков. Весомый вклад в эти исследования внесли (Чебаненко, Анохин, 1983; Валикова и др., 1985; Ветров и др., 1983 и др.)

В конце 80 гг. Т.В. Ходжер была дана развернутая оценка изменения интенсивности поступления загрязняющих веществ, связанная с промышленным развитием региона. Полученные результаты позволили сделать важные выводы об основной тенденции изменения состава атмосферных осадков и возможности накопления отдельных элементов в компонентах окружающей среды. Например, установлено, что в химическом составе атмосферных осадков Байкальского региона произошли значимые изменения, увеличение кислотности привело к возрастанию содержания растворимых форм токсичных металлов, что представляет большую опасность для окружающей среды (Ходжер, 2005; Онищук, 2010).

Изучение техногенной нагрузки комплексом геохимических методов, разработанных для поисков месторождений полезных ископаемых, впервые для территории Сибири было проведено Институтом геохимии СО РАН (Поликарпочкин, 1976). Выбор тяжелых металлов обусловлен тем, что последние, в ряду химических элементов, обладают наибольшей потенциальной опасностью и отличаются высокой технофильностью (Перельман, 1989).

В 1986 году с целью выявления путей миграции и накопления химических элементов, поступающих в результате техногенного загрязнения в природные

объекты, И.С. Ломоносовым был опубликован отчет «Техногенные потоки и ореолы рассеяния благородных и тяжелых металлов в таежных ландшафтах Иркутского агропромышленного комплекса» (Ломоносов и др., 1993). В этой работе были обобщены результаты многолетних исследований и приведены данные по содержанию тяжелых металлов в снеговом покрове, почвах, донных отложениях и природных водах. Это позволило установить основные тенденции изменения окружающей среды в Иркутском промышленном районе.

В настоящее время в Сибири организована наземная система мониторинга атмосферных аэрозолей, охватывающая территорию Западной и Восточной Сибири с удалением точек наблюдений до 1500 км. Точки наземного мониторинга расположены в крупных промышленных центрах (Новосибирск, Барнаул, Кемерово, Томск, Иркутск), в пригородных районах, а также на фоновых территориях. В результате получены данные о пространственно-временной изменчивости состава аэрозолей локального и регионального масштаба (Панченко и др., 1997; Ходжер и др., 1998; Голобкова и др., 2007). Установлено, что территории городов и прилегающих к ним районов юга Сибири загрязнены тяжелыми металлами. Уровень загрязнения атмосферы здесь заметно выше, чем в промышленно-развитых странах Европы и Америки.

Большое внимание уделяется исследованию воздействия алюминиевых заводов на окружающую среду. По массе выбросов вредных веществ в атмосферу и их отношению к ПДВ в г. Шелехове выбросы Филиала ОАО «РУСАЛ Братск» составляет 77 %.

На территории до 1 км от завода в снеговой воде максимальная концентрация фтора достигает 66 мг/л. Величины коэффициентов концентрации Sr, V, Mg, Fe, Co изменяются от 60 до 40, у Pb, Ca, Cu от 60 до 100, для F, Al, Na, Mn, Ba – более 100. Ореол максимального загрязнения охватывает территорию около 14 км<sup>2</sup>, включая южную часть г. Шелехова и северную часть поселка Олха. Накопление твердого осадка в снеговом покрове в санитарно-защитной зоне достигает 18 мг/м<sup>2</sup> (Белозерцева, 2000).

Обстоятельная работа выполнена по изучению техногенных выбросов Братского алюминиевого завода, их воздействия на основные компоненты геосистем

(Давыдова, Волкова, 1988; Давыдова, 2013). На картосхемах показано распределение твердого и растворимого вещества, содержащегося в снежном покрове. Установлены площади ореолов загрязнения с концентрацией в 5–10 раз превышающей фоновые значения (более тысячи кв. км).

В окрестностях Саянского алюминиевого завода, считающегося одним из лучших в России по технологии производства и пылегазоочистке, за 10 лет работы сформировалась зона экологического неблагополучия площадью в сотни кв. км (Щетников, 1996). На расстоянии 1,5 км от завода подвижные формы фтора в 10 раз превышают ПДК.

### **1.3. ГИС-технологии и физико-химические модели как способ представления данных мониторинга окружающей среды**

Информация о первичном распределении в геосистемах выбросов промышленных производств – это основа баз данных для любых экологических исследований. Однако сами по себе базы данных не обладают прогностическими свойствами. Поэтому, основной задачей исследования является не сравнительное сопоставление содержания элементов-загрязнителей в природных средах и выявление ореолов их рассеяния, а геостатистическая обработка химико-аналитических данных, позволяющая дать комплексную оценку состояния экосистемы, определив тем самым зоны экологического риска. Для этого требуется установить степень загрязненности геосистем высокотоксичными веществами, определить формы существования элементов в газовой фазе, твердом состоянии и растворенном виде, построить полиэлементные карты, идентифицирующие ассоциации элементов, совместно поступающих, отдельно мигрирующих и накапливающихся в объектах окружающей среды.

Оптимальным способом представления информации является картографический, где значения контролируемых параметров визуализированы (цветом или знаком) в соответствии с критериями оценки состояния природной среды геосистемы. Для построения карт целесообразно использовать возможности геоинформационных систем (ГИС). ГИС позволяет рассматривать имеющиеся данные отно-

сительно их пространственных взаимоотношений, проводить комплексную оценку ситуации и принимать более точные решения в процессе управления (Филимонова и др., 2015). С помощью ГИС удобно моделировать влияние и распространение загрязнения от точечных и пространственных источников на местности. Результаты модельных расчетов можно наложить на природные карты, например, на карты жилых массивов. В результате можно оперативно оценить последствия экстремальных ситуаций, подобных разливу нефти или влиянию постоянно действующих точечных и площадных источников загрязнения. Это выводит мониторинг окружающей среды на качественно новый уровень, поскольку от момента сбора информации до получения результатов, необходимых для принятия решений, проходит минимальное время.

#### **1.4. Основные принципы физико-химического моделирования процессов взаимодействия пылеаэрозолей с компонентами окружающей среды**

Принципы физико-химического моделирования динамики массопереноса в многорезервуарных системах методом минимизации свободной энергии Гиббса подробно описаны в работах (Чудненко и др., 1999; Карпов и др., 2001). Изучение эволюции природных систем с учетом потоков подвижных групп фаз и локально временных равновесий в резервуарах позволяет построить модель, адекватно отображающую природные объекты, несмотря на то, что в реальных процессах, и в первую очередь, в гидрогеохимических системах полное равновесие, как правило, не достигается.

Программный комплекс «Селектор-С» является примером мощного многоцелевого средства физико-химического моделирования процессов образования минеральных ассоциаций, флюидов, газов и растворов в широком диапазоне  $P$ - $T$  условий (Карпов и др., 2001). В нем решена проблема минимизации шести термодинамических потенциалов:  $G(T, P)$ ,  $A(T, V)$ ,  $U(S, V)$ ,  $H(S, P)$ ,  $-S(U, V)$ , где в круглых скобках указаны независимые факторы состояния ( $T$  – температура,  $P$  – давление,  $V$  – объем,  $S$  – энтропия,  $H$  – энтальпия,  $U$  – внутренняя энергия), и это позволяет моделировать не только изобаро-изотермические, но и изохорические и

адиабатические процессы. Другим крупным достижением является численный способ нахождения химических потенциалов независимых компонентов как двойственных решений. Этот подход позволяет в определенных случаях осуществлять корректировку термодинамических данных, следить за перераспределением компонентов в зависимости от внешних параметров и на количественном уровне оценивать и рассчитывать локальные и метастабильные равновесия, устанавливающиеся в сложных природных объектах.

Алгоритм, который использовался в предыдущих версиях ПК «Селектор», позволял получать решения в системах с общей массой 100–1000 г с точностью по балансу масс  $10^{-8}$ – $10^{-10}$  моль, что было допустимо при решении обычных геохимических задач. Но в течение последних лет образовался широкий класс задач, в которых содержание независимых компонентов необходимо удерживать на уровне  $10^{-16}$  моль на 100–1000 г, а точность по балансу масс должна быть порядка  $10^{-18}$  моль. Это модели с динамическим режимом разбавления, модели с участием микроэлементов и токсичных веществ и модели процессов, происходящих на геохимических барьерах (Chudnenko et al., 2002). С помощью нового сверхточного алгоритма, можно исследовать прецизионные геохимические модели, в которых содержание отдельных независимых компонентов находится «в пренебрежимо малых количествах», но именно этими пренебрежимо малыми количествами по условиям решаемой задачи пренебречь нельзя. Именно такие процессы происходят при преобразовании газопылевых выбросов. В настоящее время модуль прошел полную проверку, тестирование с экспериментальным испытанием на геохимических моделях. Например, разработанный алгоритм использован в расчетах полного и метастабильного равновесия в системах нового типа «водный раствор – газовая смесь – жидкие углеводороды – минералы» (Карпов и др., 1998; Зубков и др., 2000). Создана модель, показавшая, что углеводородные газы – одна из причин выделения соды в щелочных породах Хибинского массива (Дудкин, Мазухина, 2001). Исследованы процессы выветривания минеральных отходов добычи и переработки апатито-нефелиновых руд (Калабин и др., 2000). Подобные системы представляют большой научный и практический интерес в геохимической эколо-

гии и гидрогеохимии, а результаты этих работ позволяют утверждать, что метод может быть успешно использован в исследовании для обработки результатов снегогеохимической съемки.

Необходимо отметить еще одно важное качество новой версии ПК. По ходу физико-химической эволюции системы модель обладает возможностью автоматически адаптироваться к изменению общего химического состава: одни независимые компоненты могут удаляться из системы (испарение, адсорбция и т. д.), другие, напротив, появляться (смещение, осаждение). Эта присущая методу универсальность не влечет за собой усложнения и увеличения объема ни самой модели, ни формирующих и вычислительных модулей рабочей программы. Таким образом, по сравнению с первыми версиями «Селектора» 1970-х – 1980-х гг., он представляет принципиально новый программный продукт модульной конфигурации.

Отметим некоторые результаты, получение которых стало возможным главным образом, потому, что был использован такой мощный инструмент физико-химического моделирования, как ПК «Селектор». Это модели изменения атмосферы в докембрии (Дроздовская, 1990); гипергенных процессов рудообразования (Кашик, Карпов, 1978); процессов, протекающих в латеритных корах выветривания (Копейкин, 1988); минералообразования в высокотемпературных флюидных системах (Третьяков, 1990; Павлов, 1992); образование железомарганцевых конкреций на дне морей и океанов (Грамм-Осипов, 1991); обоснования термодинамической устойчивости углеводородов в земной коре и верхней мантии (Карпов и др., 1998; Зубков и др., 2000); осадкообразования в Балтийском море (Kulik, 2000); образование эпитермальных золоторудных месторождений Северо-Востока России (Карпов и др., 2001, Кравцова и др., 2002); почвообразования (Шоба и др., 1992; Шоба, Чудненко, 2014, Шоба, Карпов, 2004); экологических задач Кольского Севера (Чудненко и др., 1999; Мазухина, Сандимиров, 2005); моделирование минеральных ассоциаций в метаморфических породах (Авченко и др., 2007, 2015), формирование азотных терм (Павлов, Чудненко, 2013) и многие другие.

Все это дает основания рассчитывать на получение качественно новой информации о процессах преобразования газопылевых выбросов в окружающей среде.

### **Выводы**

Иркутско-Шелеховский промышленный район является удобным модельным объектом для изучения закономерностей распределения техногенной нагрузки и преобразования газопылевых выбросов, поступающих из различных техногенных источников.

Для выполнения эколого-геохимических исследований необходимо:

- установить ассоциации элементов-индикаторов, позволяющих идентифицировать источники загрязнения;
- рассчитать значения локального фона для элементов, поступающих в окружающую среду с отходами и газопылевыми выбросами;
- разработать способы геостатистической обработки химико-аналитических данных, позволяющие выполнять комплексную оценку состояния экосистемы на основе моноэлементных и полиэлементных карт техногенной нагрузки;
- сформировать имитационную физико-химическую модель преобразования пылеаэрозолей в окружающей среде, позволяющую определить формы существования элементов в водных растворах, газах и твердых фазах с точки зрения оценки миграционной способности поллютантов.



## ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА СНЕГОВОГО ПОКРОВА.

### 2.1. Физико-географическая характеристика района

Район исследования включает в себя город Шелехов, части Шелеховского и Иркутского районов (рисунок 1).

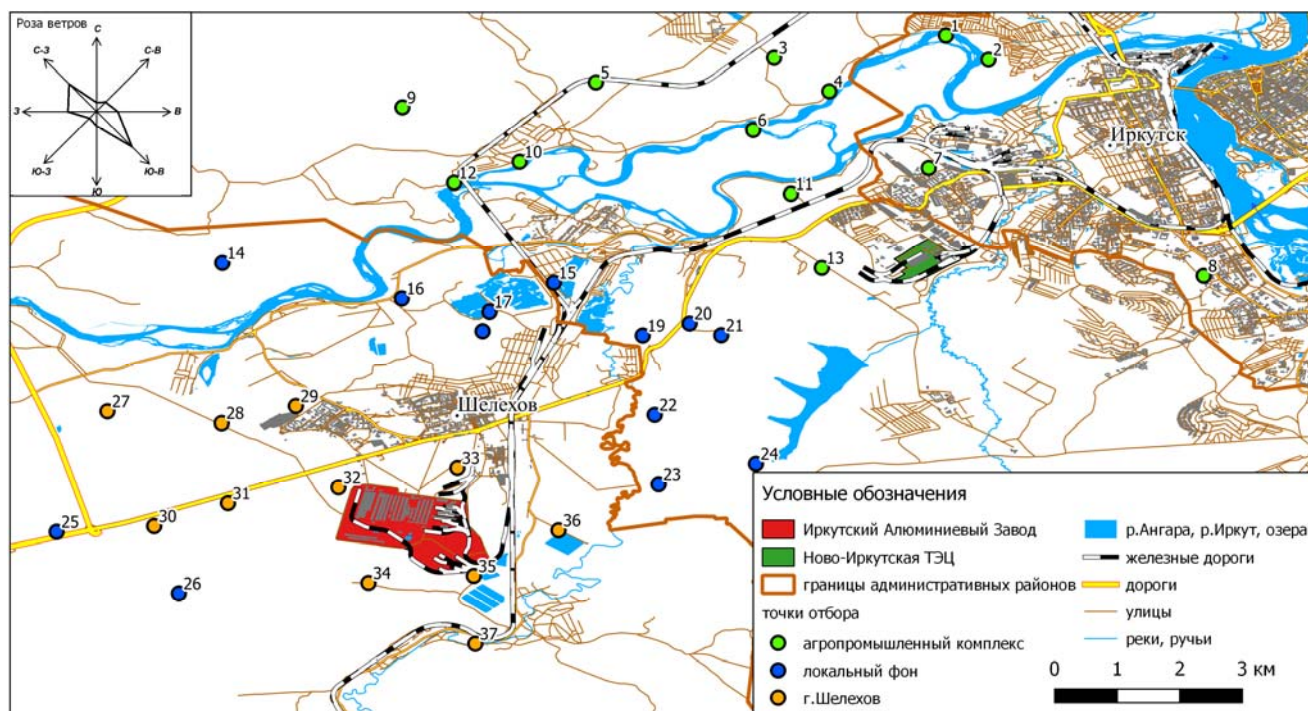


Рисунок 1 – Обзорная карта района исследования

Территория, большая часть которой представляет собой равнинную местность, расположена в южной части Верхнего Приангарья в пределах пониженной полосы Среднесибирского плоскогорья – Иркутско-Черемховской равнины и Предбайкальской впадины.

Филиал ОАО «РУСАЛ Братск» находится в Олхино-Иркутской предгорной впадине (Налунин, 1999) в 1,5 км к югу от г. Шелехова на 25–35 метровой террасе междуречья Иркут – Олга. Город расположен на первой-второй надпойменных террасах с высотой до 25 м. Примерно в 2 км к северо-западу и востоку от завода надпойменные террасы сменяются пойменными террасами этих рек. К югу надпойменные террасы постепенно переходят в коренные склоны Олхинского плато, а на востоке пойма Олхи резко сменяется крутым склоном плато высотой до 70 м.

Террасы в основном распаханы, частично заняты лугами, нередко заболоченными, широко распространенными в поймах. Склоны залесены. Преобладают сосновые леса с участием березы. На высокой пойме Иркута, к северо-западу от завода, расположено село Баклаши, а на р. Олхе, к юго-востоку, – одноименное село.

На возвышенных формах рельефа преобладают почвы светло-серого типа, а на склонах – серые лесные мало- и среднемощные. На северо-восточном склоне к западу от пос. Олха выделен слой слабодерновых и слабоподзолистых почв. Сухие пади занимают луговые и лугово-черноземные почвы. В поймах рек Иркут и Олха распространены аллювиальные почвы. В окрестностях города Шелехова среди автономных почв встречаются серые лесные.

Гранулометрический состав почв изменяется от легкого суглинка до легкой глины. В пределах почвенного профиля изменения нередко составляют две-три градации. Содержание ила колеблется от 2 до 37 %. С глубиной чаще всего наблюдается утяжеление гранулометрического состава с возрастанием содержания ила, нередко в несколько раз. Эта особенность отражается на изменении по профилю емкости катионного обмена, буферной способности.

Содержание гумуса в верхних горизонтах почв колеблется от крайне низкого до очень высокого. В дерновом горизонте целинных дерновых лесных почв на разном удалении от завода содержится 15–19 % гумуса (Белозерцева, 2000).

Иркутско-Черемховская равнина и юго-западная часть Предбайкальской впадины сложены породами юрского возраста – песчаниками, алевролитами, аргиллитами, конгломератами. Встречаются также угли, брекчии. Эти же отложения развиты на прилегающей к Иркутскому водохранилищу части Олхинского плато.

Особенностью климатических условий территории является наличие на юго-востоке глубоководного внутреннего бассейна оз. Байкал, которое предопределяет запаздывание весны, большую облачность летом, интенсивное развитие местных ветров и неравномерное распределение годовых осадков. Над большей частью преобладают ветры северо-западного и юго-восточного направлений (Ломоносов, 1993). Климат района резко континентальный с малоснежной зимой и теплым, с обильными осадками летом.

Среднегодовые скорости ветра равны 2–3 м/с. В зимний период отмечается большая повторяемость штилей. Абсолютные максимальные температуры могут достигать до 35–40 °С. Наиболее низкие температуры могут достигать минус 50 °С (Государственный доклад, 2014).

Характерной особенностью климата Иркутской области является инверсионное распределение температуры (повышение температуры воздуха с высотой вместо обычно наблюдаемого падения) в нижнем слое атмосферы, особенно в зимний период (Швер, Форманчук, 1981).

По климатическому районированию рассматриваемая территория расположена в области достаточного увлажнения. В Иркутске в среднем за год выпадает 421 мм осадков (Швер и др., 1981).

Устойчивый снежный покров образуется в начале ноября и разрушается к концу марта, сохраняясь в среднем в г. Иркутске на протяжении пяти месяцев. От 15 до 35 % осадков выпадает в твердом виде. Влияние Сибирского антициклона не способствует образованию высокого снежного покрова. Наиболее интенсивный рост его высоты обычно наблюдается в ноябре-декабре, так как в этот период для региона значительна повторяемость циклонической погоды. Максимальной величины (40–70 см) снеговой покров достигает в марте (Онищук, 2010).

## **2.2. Влияние климатических условий на рассеивание вредных веществ в атмосфере**

Ориентированность горного обрамления равнин определяет преобладание северо-западного направления движения воздушных масс и, соответственно, аэрозольный перенос техногенных выбросов промышленных предприятий.

Слабые ветра, застои воздуха затрудняют рассеивание загрязняющих веществ в атмосфере и способствуют образованию смога над районом исследования. Влияние осадков, дождя или снега, заключается в захвате примесей и их переносе к подстилающей поверхности. При этом происходит загрязнение почв и водоемов. Метеорологические условия, определяющие скорость самоочищения атмосферы, для Иркутской области неблагоприятны. Загрязненный воздух, скап-

ливаясь в небольшом пространстве речных и горных долин, медленно рассеивается на большие территории. Интенсивность техногенных геохимических потоков в атмосфере из-за неблагоприятных климатических факторов высокая. В природных условиях Иркутской области даже города со слабо развитой промышленностью являются источником высокого техногенного давления на окружающую среду (Ломоносов, 1993). Исходя из геологических, климатических особенностей и уровня развития промышленности данный район был выбран как объект для нашего исследования.

### **2.3. Геоэкологические проблемы**

Основными источниками загрязнения окружающей среды являются топливно-энергетическая промышленность и алюминиевый завод. Эти предприятия, а также автотранспорт формируют антропогенное воздействие на природные комплексы и урбанизированные территории.

Уровень загрязнения атмосферного воздуха оценивается как высокий и очень высокий (Государственный доклад, 2014). Веществами, определяющими высокое загрязнение атмосферного воздуха, являются: бензапирен, формальдегид, диоксид азота, фторид водорода, сероуглерод, взвешенные вещества. Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу города в 2014 г. составили 35,490 тыс. т. Однако оценить вклад промышленных газов в техногенное загрязнение с помощью одной снегогеохимической съемки затруднительно.

#### **2.3.1. Воздействие Ново-Иркутской ТЭЦ**

Крупным источником загрязнения атмосферного воздуха и других компонентов окружающей среды является Ново-Иркутская ТЭЦ, предприятие 2-го класса опасности (СанПиН 2.2.1/2.1.1.1200\_03). Кроме того, в городе располагаются котельные, принадлежащие, главным образом, промышленным предприятиям. Дымовые выбросы угольной ТЭЦ состоят из мелкодисперсных частиц золы и газообразных соединений элементов. При сжигании углей в котлах ТЭЦ происходит выброс загрязняющих веществ в атмосферу, что приводит к отрицательному

экологическому воздействию на окружающую среду. Угли содержат в своем составе элементы примеси: Pb, As, Cd, Hg, Se, Be, Co, Cr, Mn, Ni (Бойко и др., 2003). В процессе сжигания происходит концентрирование большей части химических компонентов в золе и шлаке (Новикова, Книжников, 1985; Рихванов, 1997). Часть этих элементов, переходя в газовую фазу, с дымовыми выбросами поступает в атмосферу. Отметим, что количество недогоревшего угля (коксоподобных частиц) в газопылевых выбросах не значительно (Бычинский, Головных, 1999).

### 2.3.2. Автотранспорт

В связи с высокой токсичностью веществ, содержащихся в выхлопе автомобильных двигателей, загрязнение окружающей среды автотранспортом представляет собой особую опасность. В отработанных газах обнаруживается более 200 химических соединений, в том числе такие опасные для здоровья человека, как окись углерода, оксиды азота, различные углеводороды и соединения, содержащие тяжелые металлы, а также значительное количество частичек сажи ультрамикроскопических размеров (Хабаров, Родионов, 2013). Входящие в состав отработанных газов примеси под действием солнечного света вступают в реакции, и образуются вещества, которые по своей токсичности превышают исходные соединения. Накопление этих продуктов в воздухе при неблагоприятных метеорологических условиях приводит к образованию фотохимического смога. Кроме того, с работой автомобильного транспорта связано загрязнение окружающей среды свинцом и кадмием, одними из наиболее опасных для здоровья людей и животных веществами. Свинец в количестве 400–500 мг/л добавляют к бензиновому топливу для повышения его устойчивости к детонации. 75 % содержащегося в бензине свинца выделяется в виде галогенных соединений вместе с отработанными газами. Содержание в них свинцовой пыли колеблется от 0,069 до 397 мг/м<sup>3</sup>. Диаметр частиц свинца, входящих в состав отработанных газов, варьирует от 0,1 до нескольких микрон. Наиболее крупные частицы оседают в непосредственной близости от дорог (10–30 м), приводя к значительному накоплению этого тяжелого металла в компонентах окружающей среды. За счет автотранспорта может проис-

ходить также загрязнение природной среды Cd, Ni, Zn, Be, Ba, Cu, Hg – эти вещества способны накапливаться в организме человека и вызывать тяжелые заболевания. В наибольшей степени загрязняются обочины дорог и придорожная полоса шириной до 20 м: здесь содержание бензопирена и битуминозных веществ почти на порядок выше, чем в незагрязненных аналогах.

Основными причинами загрязнения атмосферного воздуха выбросами автотранспорта также являются низкая пропускная способность дорожной сети, плохое качество дорожных покрытий, высокая концентрация автотранспортных предприятий, АЗС и гаражных боксов в жилой застройке, загруженность центральных дорог города, высокий процент неисправных автотранспортных средств, доминирование низкосортных видов жидкого топлива.

### 2.3.3. Филиал ОАО «РУСАЛ Братск»

До настоящего времени единственным применяющимся в крупномасштабном промышленном производстве способом получения металлического алюминия является электролитическое разложение его оксида, растворенного в расплавленном криолите  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (или  $3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$ ).

Применяемый для электролиза алюминия промышленный электролит состоит из обогащенного фтористым алюминием криолитоглиноземного расплава (криолит – 75–90 %, фтористый алюминий –  $\text{AlF}_3$ , фтористый кальций –  $\text{CaF}_2$ , фтористый магний –  $\text{MgF}_2$ , глинозем –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), свойства которого улучшены корректирующими добавками различных химических соединений. Сумма этих добавок составляет 8–10 %. Наибольшее распространение получили следующие соединения:  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaCl}$ .

В промышленных электролитах всегда содержится до 2–3 %  $\text{CaF}_2$ , поступившего с сырьем. Кроме того, с исходными материалами в электролит поступают следующие примеси:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CuO}$  и др.

При производстве алюминия в электролит помещают анодный блок, состоящий из кокса или нефтяного угля, зольная часть которого содержит тяжелые металлы. Частично они попадают в электролит и образуют фтористые и серосодержащие

соединения, которые в условиях высоких температур становятся летучими, попадая в газоотсос. В процессе электролиза криолит частично подвергается разложению. Образуется тетрафторалюминат натрия  $\text{NaAlF}_4$  и  $\text{HF}$ , а также другие соединения:  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{C}_2\text{HF}_5$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  (Головных и др., 2016, 2017).

Системы газоочистки улавливают 96–98 % вредных веществ, но большая часть попадает в атмосферу при анодном эффекте.

Поступившие в атмосферу ионы тяжелых металлов, фторидов и серы, а также вредные соединения накапливаются в депонирующих средах, прежде всего в снеговом покрове и почве, образуя техногенные ореолы рассеяния, а затем, мигрируя в воде, осаждаются в донных отложениях, что, несомненно, влияет на биоценозы и по пищевым цепям на здоровье человека.

В процессе производства алюминия основными источниками вредных веществ являются:

1. Фтористые соли, применяющиеся в качестве корректирующих добавок для поддержания криолитового отношения; флюорит  $\text{CaF}_2$ ; криолит  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ; хиолит  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ .

2. Анодная масса, состоящая из пека. В ее составе преобладают высокомолекулярные ароматические углеводороды; высшие фенолы. Нерастворимая часть включает свободный углерод (8–30 %), золу (0,2 % и выше) и асфальтены, а также азот, серу и фосфор.

3. Глинозем – основной источник вредных минеральных примесей (до 2 %), это оксиды ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) и микроэлементы ( $\text{Be}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Li}$ ).

#### **2.4. Методы исследования элементного состава снегового покрова и оценки техногенной нагрузки**

При выполнении данной работы был применен комплексный подход к выявлению техногенной нагрузки. Методы, необходимые для проведения эколого-геохимических исследований, определялись с учетом физико-географических особенностей региона, а также с расположением и структурой предприятий основных промышленных объектов.

### 2.4.1. Атмогеохимические исследования

Все работы по отбору и подготовке снеговых проб выполнялись с учетом методических рекомендаций, приводимых в работах (Василенко и др., 1985; Назаров и др., 1978), методических рекомендаций ИМГРЭ (Методические ..., 1982), а также учетом руководства по контролю загрязнения атмосферы (РД 52.04.186–89). Кроме того, использован многолетний практический опыт эколого-геохимических исследований, проведенных на территории Восточной Сибири (Белозерцева, 1999; Белозерова и др., 2002; Ходжер, 2005).

Атмогеохимический метод исследований (снегогеохимическая съемка) применен для изучения пылевой нагрузки и особенностей вещественного состава пылеаэрозольных выпадений. Съемка проводилась в начале марта 2013–2015 годов, в конце сезона устойчивого снежного покрова перед началом подтаивания.

Схема отбора проб составлена с учетом розы ветров и характера рельефа, а также расположения и особенностей основных источников загрязнения. Учитывались сеть автодорог и положение жилых массивов. Распределение мест отбора проб по площади исследования не равномерно. Это, с одной стороны, связано с невозможностью взятия проб непосредственно на территории промышленных объектов и жилых массивов. С другой стороны, с особенностями источников загрязнения, например, высота труб теплоэлектростанции не допускает отбор снеговых проб в непосредственной близости к ним. Следовательно, по мере удаления от источника плотность отбора меняется: в самом начале снижается, затем возрастает. Использование результатов снеговых съемок, выполненных в Иркутско-Шелеховском промышленном районе, позволило сократить количество точек на фоновых участках. В среднем придерживались плотности отбора проб 1 точка на км<sup>2</sup>, фоновые точки располагались в зонах равномерно удаленных от источников с минимальной ветровой нагрузкой. Всего на исследуемой территории было отобрано 174 пробы (см. рисунок 1 – 38 точек постоянного отбора снеговых проб).

Несколько фоновых проб отобраны за пределами района исследований в 15 км от источника выбросов. Это фоновая территория, идентичная территории



источника выбросов по климатическим показателям, геологическому строению, рельефу и почвенному покрову. Место отбора проб удовлетворяет минимальной урбанизации прилегающей территории. После статистической обработки этих данных совместно с фоновыми участками района работ было определено содержание элементов, принятое условно за региональный фон. Такой подход гарантирует, что отбор на других участках, прилегающих к Шелеховскому промышленному району, существенно значения регионального фона не изменит.

Пробы отбирались из шурфов на всю мощность снежного покрова, за исключением пятисантиметрового слоя над почвой, во избежание загрязнения проб литогенной составляющей (Методические ..., 1982). Площадь лунок составляла от  $50 \times 50$  см, в зависимости от глубины слоя снега. При отборе проб снега измеряли площадь и глубину шурфа, а также фиксировали время (в сутках) от начала снеговывала. Вес пробы составлял 10–17 кг.

Пробная площадка отмечалась на карте фактического материала. Определялись координаты площадки GPS-навигатором. Делался фотоснимок местности. Доставленные в Институт геохимии СО РАН пробы до обработки хранились при температуре ниже  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Объектом исследования являлся твердый осадок снега и снеговая вода. Пробоподготовку начинали с таяния снега при комнатной температуре, для этого пробу на ночь помещали в прозрачные полиэтиленовые ведра, а затем проводили следующие операции: фильтрацию талой воды через фильтр типа «синяя лента», который затем просушивали при комнатной температуре, взвешивали. Разница в массе фильтра до и после фильтрации характеризовала массу пыли в пробе. Пробы воды перемешивались, и измеряли объем.

#### **2.4.2. Аналитические исследования**

Для определения элементного и вещественного состава проб (таблица 2) применялся комплекс современных методов в аккредитованном Центре коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» СО РАН.

Таблица 2 – Количественный химический анализ снеговых вод

Определяемый показатель	Методика	Диапазон измерений	Границы относительной погрешности
pH	«Измерение pH в водах потенциометрическим методом» (ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97).	Диапазон измерений от 1 до 14 вкл.	$P = 0,95 \pm \Delta$ (0,2)
Фторид-ионы	«Измерение массовой концентрации фторид-ионов в сточных, природных поверхностных и подземных водах потенциометрическим методом». ПНД Ф 14. 2:3. 173-2000	Диапазон измерений массовой концентрации фторид-ионов мг/дм <sup>3</sup> от 0,5 до 1.0 вкл.	$P=0,95 \pm \delta, \%$ (24)
Сульфат-ион (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	Методика выполнения измерений массовой концентрации сульфат-ионов в пробах природных и сточных вод турбидиметрическим методом (ПНД Ф 14.1:2,159-2000).	Диапазон измерений мг/дм <sup>3</sup> от 10 до 50 вкл	$P=0,95 \pm \delta, \%$ (20)
Гидрокарбонат-ион (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	Методика выполнения измерений массовой концентрации гидрокарбонатов в пробах природных вод титриметрическим методом (ПНД Ф 14.2.99-97)	Диапазон измерений массовой концентрации гидрокарбонатов, мг/дм <sup>3</sup> от 20 до 50 вкл.	$P=0,95 \pm \delta, \%$ (21)
Хлорид-ион (СГ)	Методика измерений массовой концентрации хлорид-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах меркуриметрическим методом (ПНД Ф 14.1:2:4.111-97).	Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup> от 10 до 100 вкл.	$P=0,95 \pm \delta, \%$ (9)
Нитрит-ионы	Методика выполнения измерений массовой концентрации нитрит-ионов в природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Грисса (ПНД Ф 14.1:2.3-95).	Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup> от 0,2 до 0,6 вкл.	$P=0,95 \pm \delta, \%$ (6)
Кальций	Методика выполнения измерений массовой концентрации магния, кальция, стронция в питьевых, природных и сточных водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ПНД Ф 14.1:2:4.137-98).	Диапазон определяемого содержания, мг/дм <sup>3</sup> от 02 до 50 вкл.	$P=0,95 \pm \delta, \%$ (58)
Магний	Методика выполнения измерений массовой концентрации магния, кальция, стронция в питьевых, природных и сточных водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ПНД Ф 14.1:2:4.137-98).	Диапазон определяемого содержания, мг/дм <sup>3</sup> от 1,0 до 50 вкл.	$P=0,95 \pm \delta, \%$ (8)

Окончание таблицы 2

Определяемый показатель	Методика	Диапазон измерений	Границы относительной погрешности
Натрий	Методика выполнения измерений массовых концентраций калия, лития, натрия и стронция в пробах питьевых, природных и сточных вод методом ААС с пламенной атомизацией (ПНД Ф 14.1:24.138-98).	Диапазон определяемого содержания, мг/дм <sup>3</sup> от 1 до 20 вкл.	$\pm\Delta$ , % (7)
Калий	Методика выполнения измерений массовых концентраций калия, лития, натрия и стронция в пробах питьевых, природных и сточных вод методом ААС с пламенной атомизацией (ПНД Ф 14.1:24.138-98).	Диапазон определяемого содержания, мг/дм <sup>3</sup> от 1 до 20 вкл.	$\pm\Delta$ , % (12)
Li, Be, B, Al, P, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Nb, Zr, Mo, Ru, Rh, Ag, Pd, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Ym, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Tl, Pb, Bi, Th, U.	Определение элементного состава природных и питьевых вод методом ISP-MS. НСМА № 480-Х.	Диапазон определяемого содержания: от 2 до 20 вкл.	$P=0,95 \pm \Delta$ , мкг/л $\Delta = 0,1 + 0,16 \times C_{\text{ме}}$

### 2.4.3. Химический и минеральный состав твердого осадка снега

Твердый остаток снега – минеральные фазы массой от нескольких миллиграммов (на площадях с минимальной техногенной нагрузкой) до нескольких граммов (для загрязненных территорий), плохо растворимы природных водах. Поэтому для определения их макро- и микроэлементного состава таких проб используют метод дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии. В настоящее время в ИГХ СО РАН с целью повышения точности результатов атомно-эмиссионный анализ проводят на модернизированных спектральных комплексах при фотоэлектрической регистрации спектров и их компьютерной обработке (Васильева, Шабанова, 2012).

Состав проб твердого остатка снега определялся по методу количественного дугового атомно-эмиссионного анализа по способу полного испарения вещества из канала графитового электрода (аналитическая навеска 5–20 мг). Определение содержания фтора было проведено по индивидуальной методике, использующей для введения порошков в дуговой разряд способ вдувания-просыпки – СТП ИГХ-025-2014 (ФР.1.31.2015.20474 Методика..., 2014). Для градуирования и контроля точности результатов обеих атомно-эмиссионных методик использовали государственные стандартные образцы состава золы энергетических углей и выделенных из них фракций микросфер (ЗУК-1,-2; ЗУА-1, КМЦ-1,-2; КММ-1), почв (серии СДПС, СКР, СЧТ, ССК и СП), рыхлых отложений (продукты выветривания горных пород – серия СГХМ) и их смеси. Пределы обнаружения и точность полученных результатов определения элементов в твердых осадках снега соответствуют нормам III-IV категории классификации (ОСТ МПР и Э41-08-212-2004), которая определяет требования к аналитическим исследованиям при геолого-геохимических работах.

С целью изучения минеральной составляющей твердого осадка снега и распределения в ней элементов в виде отдельных фаз и включений был проведен электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) на рентгеноспектральном микроанализаторе Superprobe JXA-8200 (JEOL Ltd, Япония).

В режиме растрового электронного микроскопа во вторичных и в обратно рассеянных электронах изучены поверхность, размеры, форма частиц, а также фазовое распределение исследуемого материала по матрице образцов.

Элементный состав частиц твердых осадков снега предварительно был определен с помощью энергодисперсионного спектрометра (ЭДС) при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 5–10 нА, диаметре зонда 1 мкм, времени набора спектров 30–60 с. Спектры обработаны по программе полуколичественного анализа Programme of Semiquantitative Analysis программного обеспечения ЭДС микроанализатора Superprobe JXA-8200.

Количественное определение химического состава снегового покрова выполнено с помощью волновых спектрометров при ускоряющем напряжении 20

кВ, токе зонда 20 нА, диаметре зонда 1 мкм. Измерение интенсивностей аналитических линий для элементов Ni, Cu, Zn, Ba, As, Zr, Sn, Pb при количественном анализе проведено с экспозицией 40 с, фона с экспозицией 20 с. Для остальных элементов измерения выполнены, соответственно, при 10 и 5 с. Расчет содержания и поправок на матричные эффекты выполнен ZAF-методом по программе количественного анализа Programme of Quantitative Analysis программного обеспечения микроанализатора.

Дополнительно на частицах твердого осадка снега изучено распределение определяемых элементов по поверхности частиц в рентгеновских характеристических лучах этих элементов. В образцах исследованы области частиц, в которых при проведении количественного анализа было обнаружено высокое содержание Na, K, Mg, Al, Si, P, Ca, Ti, Fe, Cu, F, S.

## 2.5. Обработка данных

Обработку аналитических данных проводили с использованием прикладных программ Statistica 6.0 и Microsoft Excel 2007. Статистическая обработка данных включала в себя определение следующих основных параметров: среднее значение, минимальные и максимальные значения, коэффициент концентрации.

Графические материалы обрабатывались с помощью программ Adobe Photoshop v.8 CS, CorelDRAW X3, Surfer 8, QGIS.

Согласно полученным аналитическим данным рассчитывали количественные характеристики твердого осадка снега согласно методическим рекомендациям ИМГРЭ (Методические ..., 1982; Саэт и др., 1990).

Масса пыли в снеговой пробе служила основой для определения пылевой нагрузки  $P_n$  в мг/(м<sup>2</sup> сут) или кг/(км<sup>2</sup> сут), т. е. количества твердых выпадений за единицу времени на единицу площади:

$$P_n = \frac{P_o}{S} t, \quad (1)$$

где  $P_o$  – масса пыли в пробе (мг; кг);  $S$  – площадь шурфа (м<sup>2</sup>; км<sup>2</sup>);  $t$  – время от начала снегостава (количество суток).

В практике используется следующая градация по среднесуточной пылевой нагрузке (Саэт, 1990):

- менее 250 – низкая степень загрязнения;
- 251–450 – средняя степень загрязнения;
- 451–850 – высокая степень загрязнения;
- более 850 – очень высокая степень загрязнения.

Одной из главных характеристик геохимической антропогенной аномалии является ее интенсивность, которая определяется степенью накопления элемента-загрязнителя по сравнению с фоном. Показателем уровня аномальности содержания элементов является коэффициент концентрации ( $KK$ ), который рассчитывается как отношение содержания элемента в природной среде ( $C$ ) к его фоновому содержанию ( $C_\phi$ ):

$$KK = \frac{C}{C_\phi}. \quad (2)$$

После расчета составляется геохимический ассоциативный ряд элементов с коэффициентом концентрации в порядке убывания, что характеризует аномальность содержания химических элементов.

Рассчитываются аналогичные показатели загрязнения окружающей среды отдельными химическими элементами конкретных загрязнителей, выпадающих на единицу площади за единицу времени. При расчетах учитывают общую массу потока загрязнителей – пылевая нагрузка  $P_n$ , ( $\text{кг}/(\text{км}^2 \cdot \text{сут})$ ) и концентрацию отдельных элементов  $C$  ( $\text{мг}/\text{кг}$ ) в снеговой пыли. На этом основании рассчитываются:

1. Общая нагрузка, создаваемая поступлением каждого химического элемента из атмосферы на снеговой покров,  $\text{мг}/(\text{км}^2 \cdot \text{сут})$ :

$$P_{\text{общ}} = C \cdot P_n. \quad (3)$$

2. Коэффициент относительного увеличения общей нагрузки элемента:

$$K_p = \frac{P_{\text{общ}}}{P_\phi}, \quad (4)$$

где  $P_\phi$  – фоновая нагрузка исследуемого элемента, рассчитываемая по формуле:

$$P_{\phi} = C_{\phi} \cdot P_{\phi}, \quad (5)$$

где  $C_{\phi}$  – фоновое содержание исследуемого элемента;  $P_{\phi}$  – фоновая пылевая нагрузка.

Поскольку антропогенные аномалии чаще всего имеют полиэлементный состав, для них рассчитывается суммарный показатель загрязнения  $Z_C$  и суммарный показатель нагрузки  $Z_p$ , характеризующие эффект воздействия группы элементов:

$$Z_C = \sum KK - (n - 1), \quad (6)$$

$$Z_p = \sum K_p - (n - 1). \quad (7)$$

где  $n$  – число учитываемых элементов с  $KK > 1$  и  $K_p > 1$  соответственно.

По величине суммарного показателя загрязнения существует ориентировочная шкала оценки аэрогенных очагов загрязнения, которая предусматривает следующие уровни (Саэт, 1990).

Для снегового покрова:

- менее 64 – низкая степень загрязнения;
- 64–128 – средняя степень загрязнения;
- 128–256 – высокая степень загрязнения;
- более 256 – очень высокая степень загрязнения.

## 2.6. Подготовка представления данных в картографическом виде

Наиболее важным этапом при представлении экологогеохимических данных в картографическом виде является выбор способа определения фонового значения контролируемого параметра. Именно выбор локального, а не регионального фона позволит эффективно обнаружить техногенное воздействие, определить его источник. Для этого необходимо определить вид представления конечной информации – однопризнаковые и многомерные карты, выбрать методы интерполяции исходных данных, и рассчитать локальные фоновые значения, сопоставив их с ПДК.

На первом этапе строятся «монополя» характеризующие пространственное распределение отдельных химических элементов. Однако при анализе большого числа элементов «монополя» малоэффективны. Так как без предварительного кор-

реляционного анализа сложно оценить, какой из элементов несет большую опасность для окружающей среды: повышенное содержание алюминия и фтора или мышьяка. Следовательно, всегда существует проблема научно-обоснованного выбора параметров геохимической обстановки, отражающей комплексное воздействие промышленных выбросов на окружающую среду. Требуется математически достоверно определить ассоциации химических элементов и других параметров (минерализация, рН, общая пылевая нагрузка и т.д.) и только на этой основе строить полиэлементные карты. Здесь следует учитывать, что в зоне воздействия крупных промышленных производств данный метод построения полей может не дать результата, поскольку концентрация веществ, поступающих из одного источника, отличается на порядки. Это приводит к нивелированию присутствия других источников, следовательно, метод простой линейной интерполяции эффективным.

Более того, Прибайкальские природные территории это уникальные геосистемы, имеющим собственный геохимический фон, для которого должны быть предложены локальные, а не региональные фоновые значения. В связи с этим на подготовительном этапе были выбраны участки, на которые не оказывается техногенное воздействие. Состав снега этих участков был использован как основа для нормирования мониторинговых концентраций. Единовременное измерение фоновых и аномальных значений позволило получить обоснованные результаты, построив серию пространственных многомерных полей, каждое из которых комплексно отражает процесс загрязнения окружающей среды конкретными источниками воздействия.

Выявление заранее неизвестных источников воздействия основано на выявлении устойчивых ассоциаций элементов с помощью факторного анализа. Серия расчетов и картографических построений позволяет обнаруживать объекты в условиях неопределенности природы загрязнений. Так, на рассматриваемой территории уже первая итерация визуально выявила воздействие ОАО «РУСАЛ Братск» и теплоэнергетического комплекса (Ново-Иркутская ТЭЦ).

Как уже отмечалось выше, геохимическая специфика техногенно-нагруженных территорий делает невозможным использование регионального фо-



на для построения геоэкологических карт, поскольку содержание отдельных элементов, рассчитанное для регионального фона, может быть выше, чем в техногенных выбросах. Поэтому фон для построения карт вычислялся следующим образом. Вначале вычислены среднее и медиана для фактических значений, затем были удалены «ураганные» величины и вычислены среднее и медиана для усредненных значений (таблица 3). Это позволяет обнаружить источник загрязнения и описать его природу. Другими словами, оценить реальную, а не виртуальную пылеаэрозольную нагрузку.

Таблица 3 – Исходные данные для расчета значений регионального фона

Данные	Статистики	М(ос) (г)	Суммарный показатель загрязнения ( $Z_c$ )
<b>Исходные</b>	среднее	2,20	32,52
	медиана	1,38	30,47
<b>Ураганные величины</b>	среднее	9,59	187,61
	медиана	8,78	130,28
<b>Нормированные значения</b>	среднее	2,07	110
	медиана	1,29	96

Поскольку законное использование в России дорогостоящих программных ГИС-продуктов типа ArcGIS, MapInfo невозможно, для исследований такого характера более применимы открытые геоинформационные средства, позволяющие решать геоэкологические задачи любой сложности (Филимонова и др., 2015). Данные ГИС-технологии, хорошо зарекомендовавшие себя в геолого-геохимических работах на рудных месторождениях Забайкалья, могут быть легко внедрены в работу различных научных организаций и государственных служб экологического контроля.

При построении карт изолиний в программе «Surfer 8» использовался метод «Kriging», который применяется, когда анализируемые данные распределены неравномерно и плотность опорных точек невелика. На картах распределения содержания элементов в пробах снега выделены цветом области согласно методике выделения геохимических аномалий.

## Выводы

Проведенный анализ имеющихся данных по физико-географическим особенностям района исследования, а также технологическим и геохимическим особенностям Иркутско-Шелеховского промышленного района позволил:

- определить круг приоритетных элементов, необходимых для полной геоэкологической оценки территории;
- обоснованно определить плотность опробования и характер распределения и отбора проб;
- выбрать наиболее оперативные (и точные) методы анализа.

В качестве основных элементов-загрязнителей выбраны: Be, Ba, Pb, As, S, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Li, Fe, B, Al, F. Основная причина их выбора в том, что эти элементы, присутствующие в значимых количествах в выбросах алюминиевого завода и теплоэлектростанций, относятся к элементам I (чрезвычайно опасные вещества) и II (высокоопасные вещества) классов опасности.

Особо важным этапом данной работы является согласованное привлечение аналитических методов с различными возможностями. Это позволило не только оценить среднее содержание и значения регионального фона для 26-ти микроэлементов в атмосферных аэрозолях, но и обеспечило правильность выбора способов оценки техногенной нагрузки.

Данные по макро- и микроэлементному составу атмосферных осадков Иркутско-Шелеховского промышленного района совпадают в пределах погрешности измерений с ранее полученными данными для южного Байкала (Ходжер, 1987; Ходжер и др., 1998; Гребенщикова и др., 2008). Таким образом, межлабораторное сопоставление аналитических результатов свидетельствует о надежности полученных результатов.

Подобраны оптимальные методы статистической обработки аналитических результатов, позволяющие с помощью ГИС-технологий выявлять геохимическую специфику техногенно-нагруженных территорий в зоне воздействия алюминиевого завода.

## ГЛАВА 3. АЭРОЗОЛИ КАК ПОКАЗАТЕЛЬ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

### 3.1. Вещественный состав природных и техногенных пылеаэрозолей

Аэрозольные частицы играют важную роль в атмосферных процессах (осадкообразование, радиационный теплообмен, видимость), воздействуя на химию и физику атмосферы (Кабанов, Панченко, 1984; Carbonaceous..., 1996; Seinfeld, Pandis, 1998; Кабанов, 1997; Козлов и др, 2006). Поэтому в последние годы масштабы и детальность исследования атмосферных аэрозолей неуклонно возрастает.

Универсального определения для понятия «атмосферная пыль» не существует, та или иная классификация частиц пыли по видам и величине отражает специфику узкоспециальных направлений исследований (Фетт, 1961; Юнге, 1965; Экология города, 2000 ). Чаще всего под атмосферной пылью подразумевают частицы размером менее  $10^{-5}$  см. Однако ряд исследователей называет пылью аэрозоли независимо от размеров частиц (Грин, Лейн, 1972; Пришивалко, Астафьева, 1989). В работах санитарно-гигиенического характера под пылью подразумевается весовая или относительная концентрация частиц, выделенная из того или иного субстрата (воздух, осадки и др.) (Воробьева и др., 1992).

По источнику образования атмосферные пылевые частицы разделяются на естественные: космические, терригенные, вулканические, пыль морского и растительного происхождения; и техногенные: сжигание органического топлива, пыль, образующаяся в результате химико-технологических процессов, геологоразведочных работ и т.д. Изучению механизмов формирования атмосферной пыли естественного и антропогенного происхождения посвящены работы Юнге, (1965), Миклишанского и др. (1978), Голенецкого (1982), Ивлева (1982). Детально изучались аэрозоли крупных городов, как в нашей стране, так и за рубежом (Селезнева, 1966; Меркулов и др., 1996, Куценогий, 1997; Шатилов, 2001; Norra, 2001; Watson et al., 2001; Kim et al., 2003; Liu et al., 2005; Язиков, 2006).

Особое внимание уделено атмосферным аэрозолям Арктического региона (Boutron et. al., 1972; 1982; Виленский и др...,1976; Rahn, 1981; Sheredan, 1985;

Виноградова, 1993). В начале 1970-х гг. в действие вступил широкомасштабный комплексный международный проект «Арктическая дымка», продолжающийся и в настоящее время, нацеленный на решение проблем дальнего переноса аэрозолей крупных промышленных центров Северного полушария. Учитывая важность Сибири как основного звена дальнего переноса аэрозолей, с начала 1990-х годов действует интеграционный проект «Аэрозоли Сибири», основная цель которого исследование пространственно-временной изменчивости атмосферных аэрозолей Сибири на локальном, региональном и глобальном уровнях.

Снеговой покров позволяет определить действительную величину атмосферных выпадений в сезон, когда поступление пыли почв и горных склонов, пыльцы растений минимально (Василенко и др., 1985). Именно поэтому снег используется для изучения химического состава и пространственного распределения аэрозольных частиц (Саев и др., 1990; Экогеохимия ..., 1996; Ильченко, 2000; Панин, Ажаев, 2005; Хвостов, 2007).

Кроме определения химического и минерального состава аэрозоля, снег позволяет выявить ореол загрязнения и количественно рассчитать пылевую нагрузку на ландшафт. Еще в начале XX века В.А. Углов (1934), изучая снег, отобранный в гг. Харькове и Ленинграде, оценил количество пыли, поступающей на территорию этих городов.

Возможность использования снежного покрова в качестве индикатора состояния атмосферы в условиях урбанизированных зон с множеством источников загрязнения подтверждена исследованиями, проведенными ИМГРЭ совместно с ИПГ (Методические ..., 1982). Начиная с 1980 г. на базе снегомерной съемки Госкомгидромета собраны обширные данные о составе пыли, осаждающейся на территории СССР (Остромогильский и др., 1981; Василенко и др., 1985; Ветров и др., 1985).

Восточная Сибирь удалена на несколько тысяч километров от крупных источников почвенно-эрозионных аэрозолей: пустынь и полупустынь. В зимний период в Сибири земля покрыта снегом, а водоемы скованы льдом. В связи с этим становится возможным исследование состава трансконтинентальных аэрозолей

(Шатилов, 2001; Летувнинкас, 1999; Семина, Иванов, 2003). В Восточной Сибири исследование состава атмосферных выпадений активно проводится с 1974 г. Большая работа осуществлена сотрудниками ПГО «Сосновгеология», институтами СО РАН, Иркутским государственным университетом, о чем подробно написано в первой главе. Таким образом, снегогеохимическая съемка успешно применяется для оценки состояния окружающей среды. Однако ряд вопросов требует дальнейшего изучения, в частности, слабо изучены формы существования и роль элементов, как в снеговой воде, так и твердом осадке.

### **3.2. Минеральный и химический состав снегового покрова**

Результаты электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа позволили установить зависимость состава твердых аэрозолей от интенсивности техногенной нагрузки. Это проявляется в изменении соотношения частиц природного и техногенного происхождения. Критериями для отнесения частиц к тому или иному типу служит фазовый и микроэлементный состав, а в ряде случаев и форма частиц (рисунок 2). Так, например, муллит, магнетит и аморфизированный кварц, присутствующие в газопылевых выбросах электростанций, – оплавленные сферические частицы.

Согласно данным РСМА, осадки снегового покрова представляют собой смесь частиц различной формы и размеров. Матрица всех исследуемых образцов по районам неоднородна по составу. Наблюдаются частицы и конгломераты ограненной правильной, а также полуограненной, овальной, сферической и неправильной формы. Размер частиц по образцам изменяется от 1 до 100 микрон. Основной их элементный состав представлен присутствующими в различных соотношениях массовых содержаний Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe (рисунок 2). В твердом осадке снега фоновых участков встречаются кварц, полевые шпаты, гиббсит, глинистые минералы. Часто обнаруживается пыльца растений, и другие частички органического происхождения. В большинстве случаев из проб они удалялись на предварительном этапе подготовки проб. Пыль техногенного происхождения содержит муллит, магнетит, окислы алюминия, и др. (таблица 4).

Здесь следует принять во внимание, что под минералами техногенного происхождения понимаются не в общем и целом поступающие в результате деятельности человека, а только преобладающие в газопылевых выбросах теплоэлектростанций и металлургических производств, то есть образующиеся в высокотемпературных процессах.

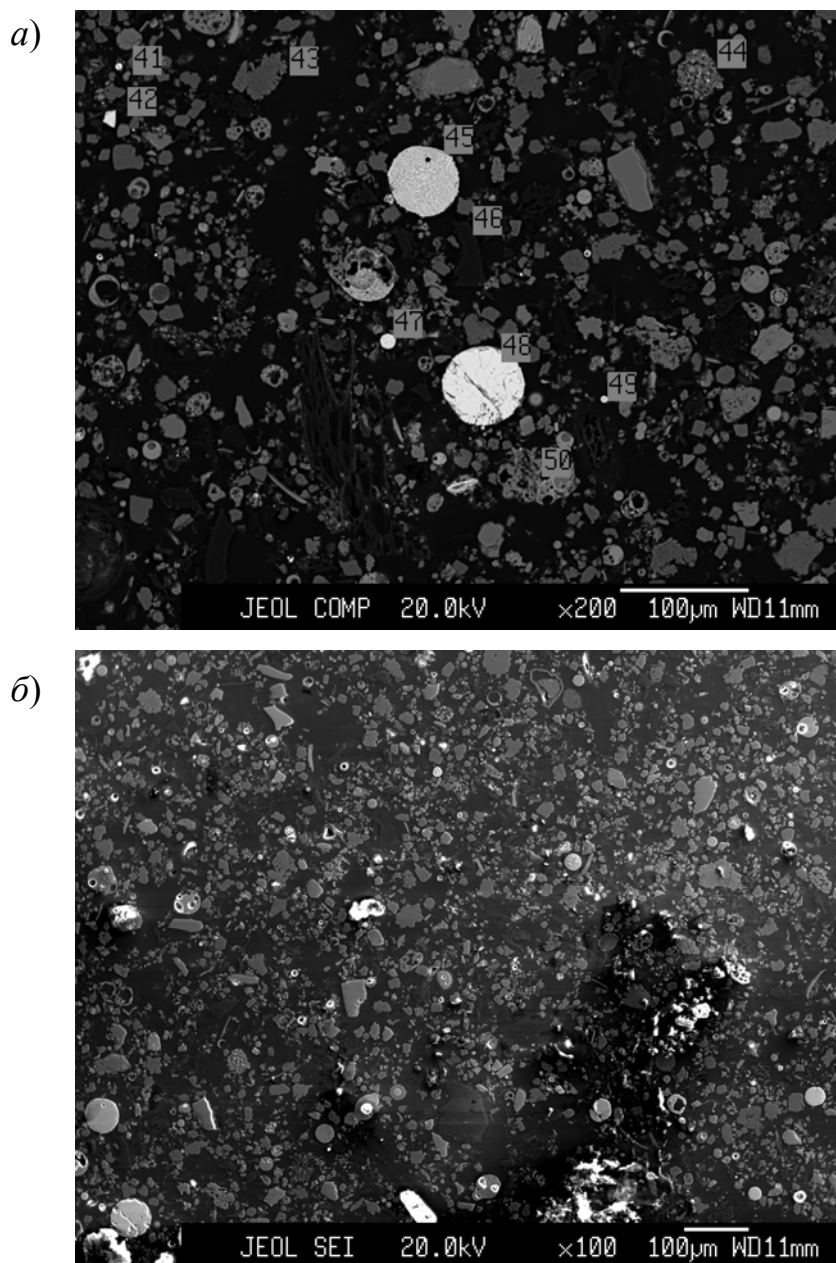


Рисунок 2 – Общий вид частиц различной формы и размеров в пробе 1: *a* – растровое изображение в обратно-рассеянных электронах; *б* – растровое изображение во вторичных электронах

Таблица 4 – Минералы терригенного и техногенного происхождения, обнаруженные в твердом осадке снега

Минералы природного происхождения	Минералы техногенного происхождения
Кварц	Корунд
Гиббсит	Муллит
Альбит	Магнетит
Доломит	Аморфный кварц
	Анкерит
	Ферросилит
	Флюорит
	Фторид алюминия
	Гематит

Источниками частиц природного происхождения являются обнаженные почвы и эродированные склоны, растения, космическая пыль (Пришивалко, Астафьева, 1989). Техногенные аэрозоли представлены более широким спектром химического состава. Чаще всего это обогащенные микроэлементами (Ni, Mn, Cd, Cr, Zn, Pb, F, Be и др.) частицы аморфного кварца, карбиды, силикаты, оксиды металлов, сульфиды и карбонаты (рисунок 3).

Методом РСМА в твердом осадке снеговых проб, отобранных в Шелеховском промышленном районе, были идентифицированы следующие типы техногенных частиц:

1. микросферулы размером от 3 до 100 мкм (рисунок 4). На рисунке это частицы светло-серого и белого цвета, состоящие из оксидов железа (67 %), алюминия (10 %), и обогащенные марганцем, цинком, никелем, медью. Мышьяк, хром и другие микроэлементы, характерные для алюминиевых производств, присутствуют в пробе в высоких концентрациях, но в рассеянном виде, т.е. на мелкодисперсных частицах).

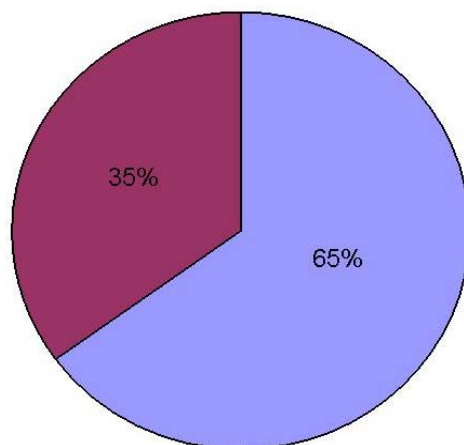


Рисунок 3 – Соотношение частиц природного и техногенного происхождения в твердом осадке снега (красным цветом выделены частицы природного происхождения, фиолетовым – техногенного)

2. частицы с изъеденной поверхностью (рисунок 5) также обогащены железом (78 %), серой и марганцем, частично никелем. Большинство других элементов существует в рассеянном виде. Образование частиц происходит в процессе сгорания топлива. Поэтому, вследствие аккреции, частицы слипаются и укрупняются. Следует учитывать, что это не сульфиды, а конгломераты оксидов.

3. Пористые пеплоподобные частицы размером 5–50 мкм (рисунок 6), на 80 % состоящие из оксида алюминия, частично обогащенные натрием, обнаружены в пробах, отобранных в районе города Шелехова, поселка Олха и в промышленной зоне алюминиевого завода. Мышьяк, цинк и другие тяжелые металлы присутствуют в пробе в рассеянном виде. Предположительно, их высокое содержание объясняется совместной конденсацией компонентов газовых выбросов на мелкодисперсных частицах.

4. обломки природных минералов – частицы правильной ограниченной формы размером от 3 до 20 мкм присутствуют в пробах, отобранных в фоновых районах. Их химический состав указывает на то, что они имеют терригенное происхождение. Все частицы обогащены кварцем, алюминием, кальцием и частично – калием. Вероятно, это – минералы, присутствующие в почвах: гипс, кварц, полевые шпаты (рисунок 7). Фтор и микроэлементы, характерные для районов с высокой техногенной нагрузкой, в данной пробе присутствуют в низких концентрациях.



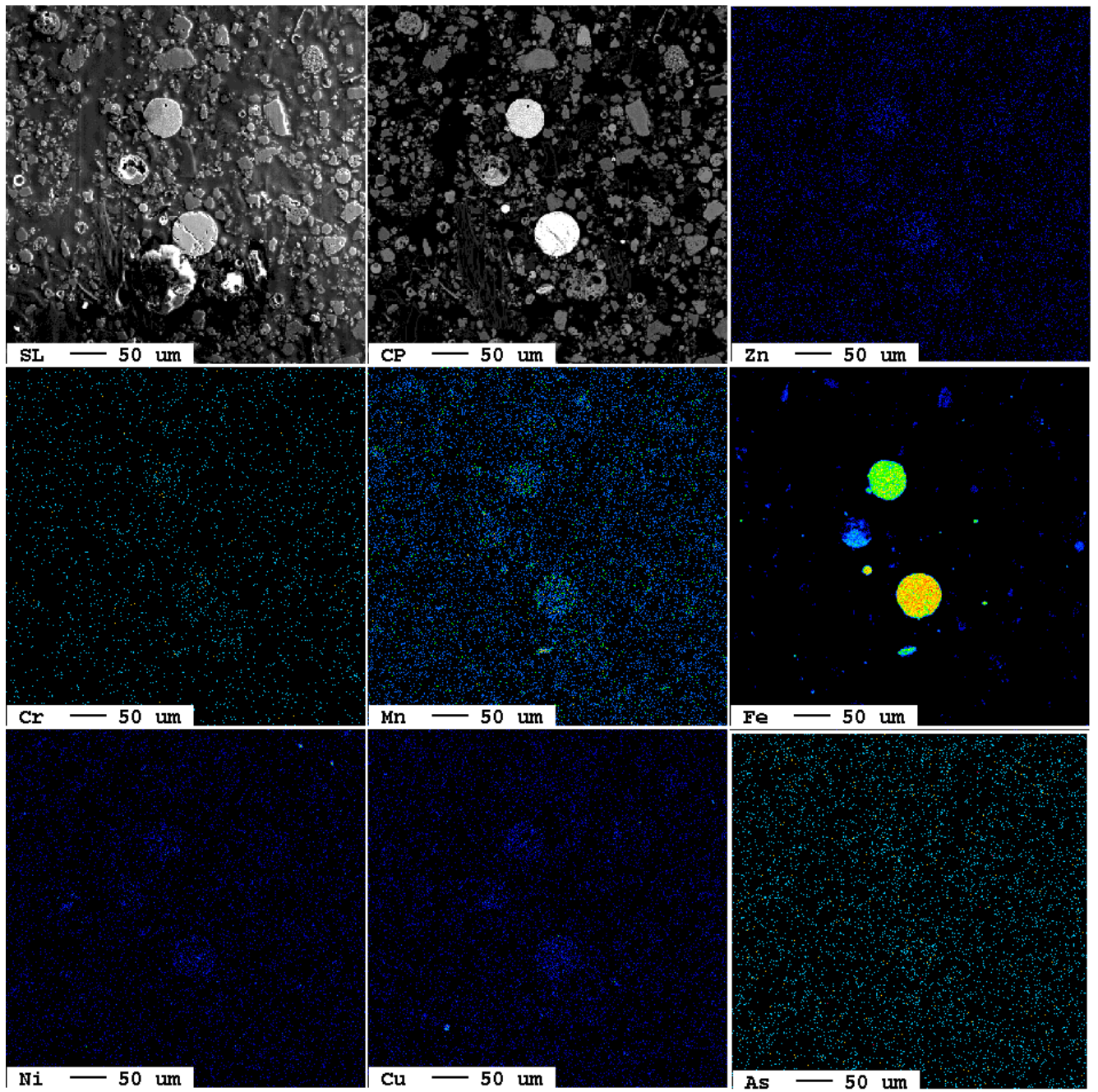


Рисунок 4 – Состав микросферул и дисперсных частиц техногенного происхождения

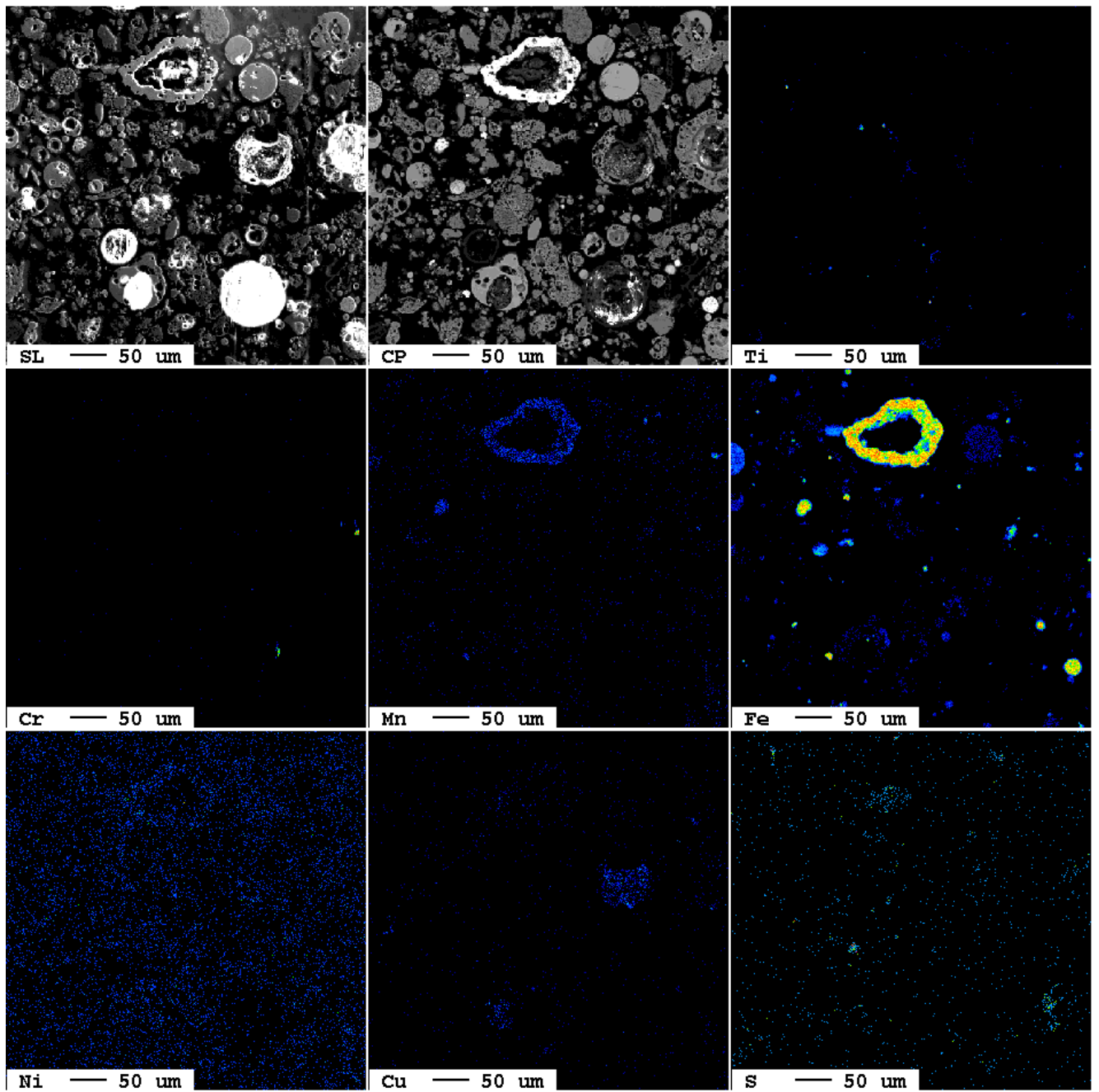


Рисунок 5 – Частицы с изъеденной поверхностью

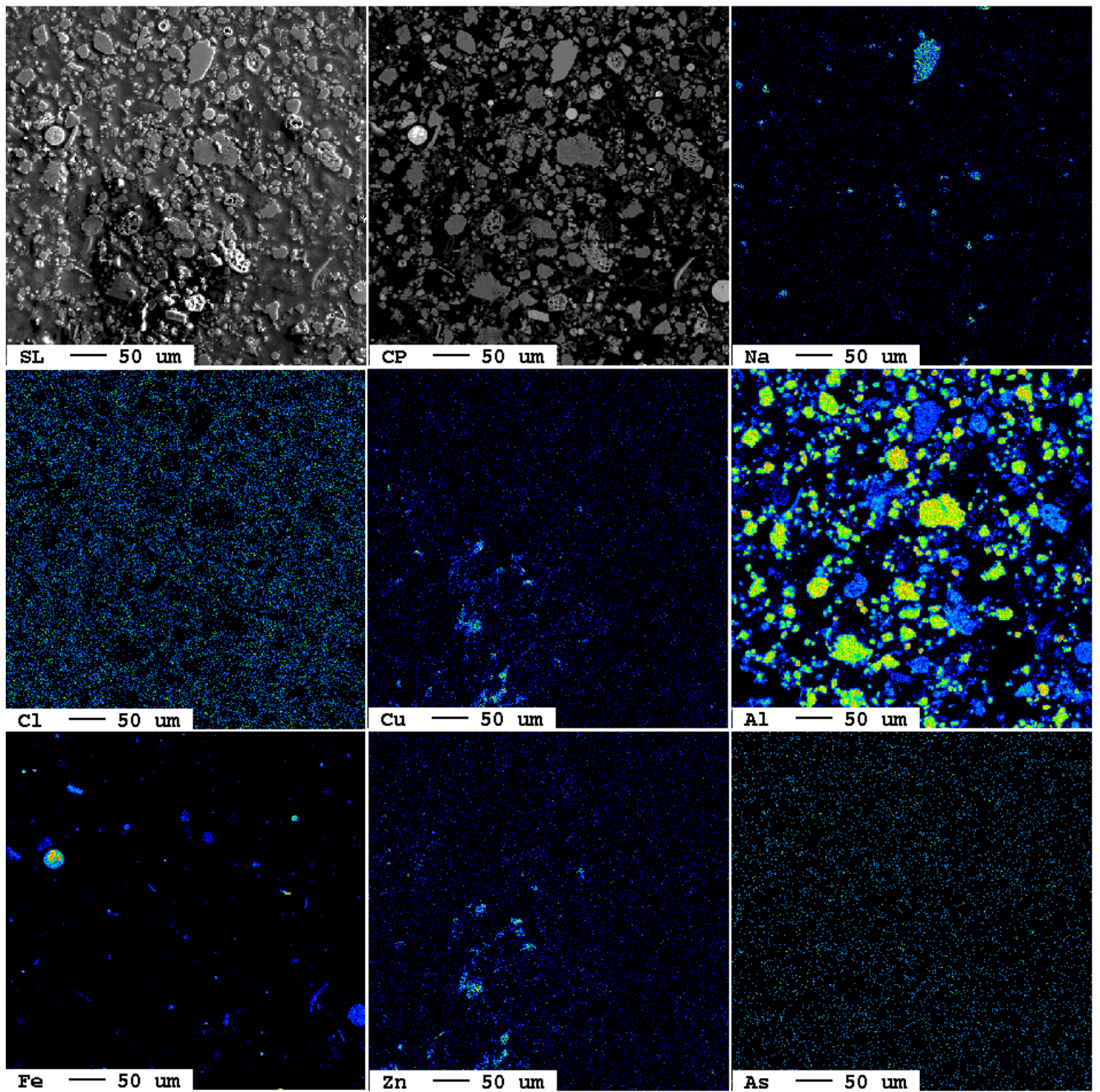


Рисунок 6 – Пеплоподобные частицы (проба № 32)

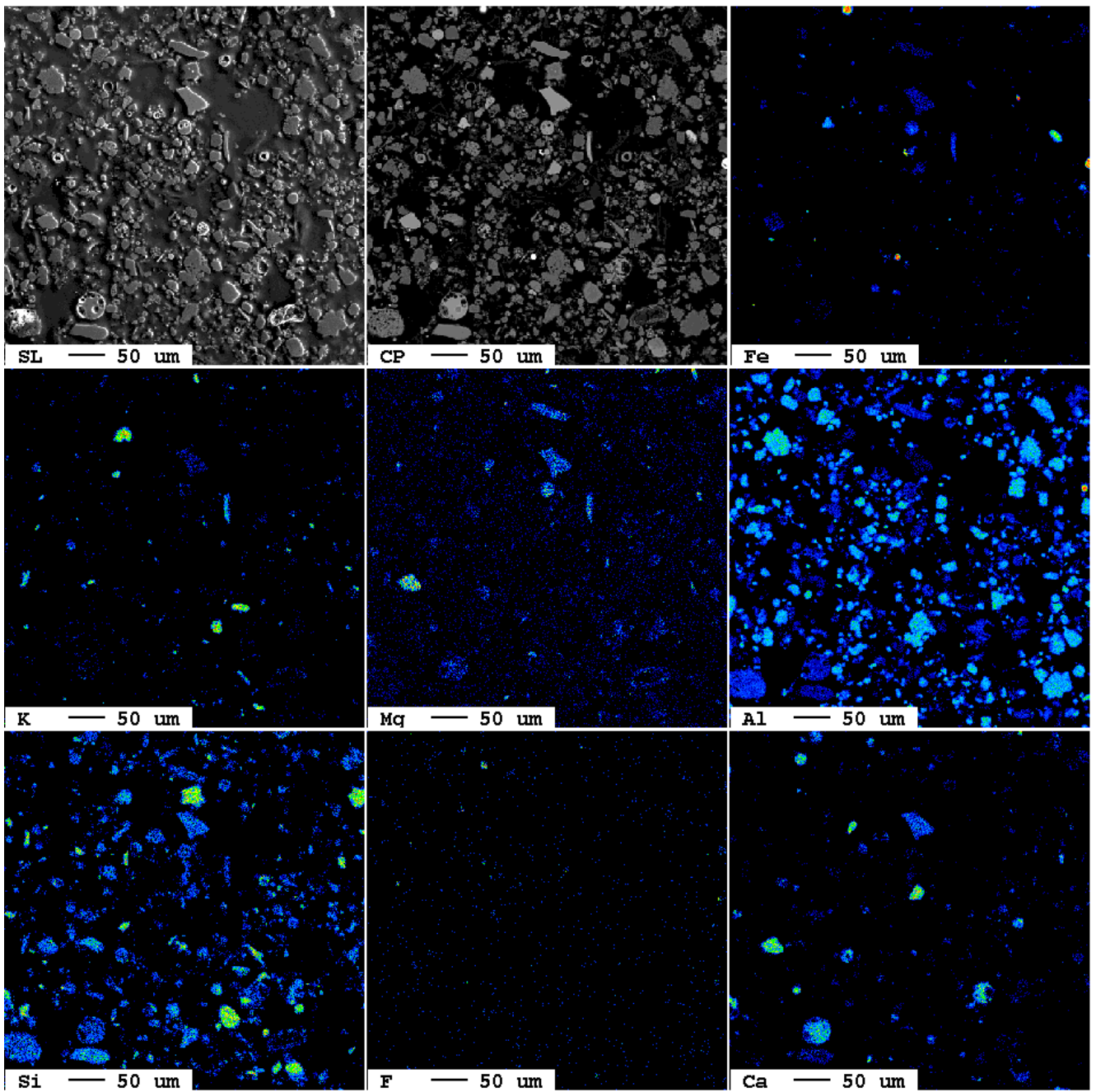


Рисунок 7 – Грубообломочные частицы природного происхождения (пробы № 3)

В результате выполненных исследований установлено, что в твердом осадке снеговых проб в районе ОАО «РУСАЛ Братск» преобладают частицы техногенного происхождения: оксиды и силикаты алюминия, оксиды железа, алюминия, а также сульфаты железа. Фтор, мышьяк и тяжелые металлы обнаружены только в мелкодисперсных частицах, которые обнаружены только в пробах, отобранных в районах, прилегающих к алюминиевому заводу. Гранулометрический и морфологический состав техногенных аэрозолей неоднороден. Чаще других встречаются оксиды алюминия, магнетит, муллит.

Присутствие в твердом осадке снега оплавленных гранул магнетита, кварцевого стекла, оксида алюминия, муллита, образование которых возможно только при высоких температурах, указывает на то, что эти частицы поступают в окружающую среду с выбросами топливно-энергетического комплекса. Другой отличительной особенностью проб, отобранных вблизи алюминиевого завода и ТЭС, является преобладание микрочастиц с высоким содержанием алюминия, железа, серы и кварца (рисунок 8).

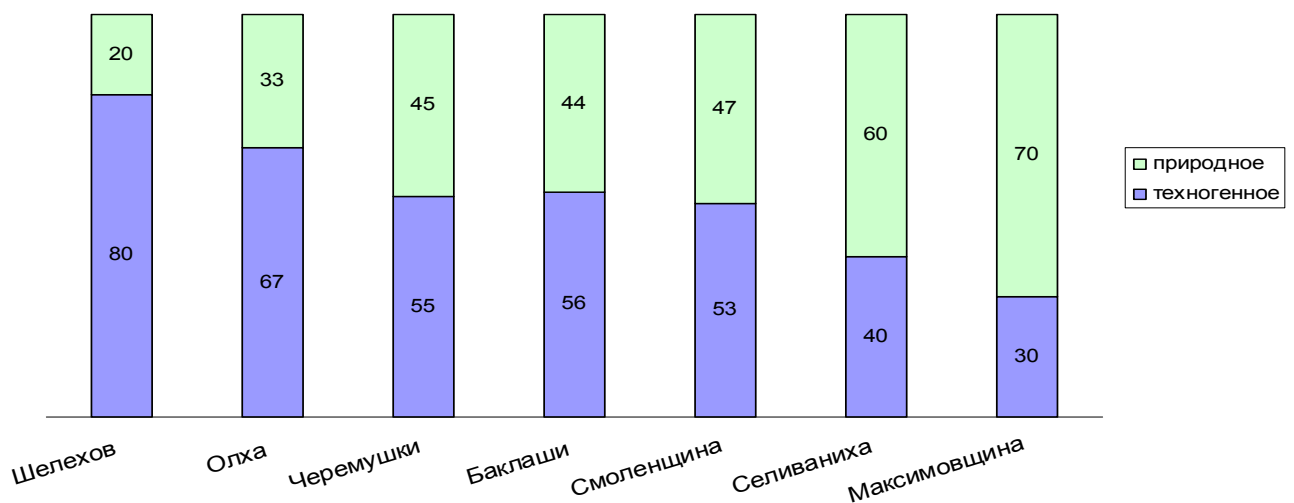


Рисунок 8 – Изменение соотношения числа частиц техногенного и природного происхождения (%) в твердом осадке снега по мере удаления от источников загрязнения

Таким образом, минеральный состав пылеаэрозолей позволяет установить степень техногенной нагрузки, а микроэлементный состав и аморфизированность частиц – охарактеризовать их происхождение. Это возможно, поскольку распределение таких элементов как Cl, As, Ba, Pb, Cr, Zn зависит от размерности частиц и определяется процессами сорбции элементов из газовой фазы на их поверхности. Следовательно, основная доля техногенной нагрузки – это выбросы алюминиевой промышленности и топливно-энергетического комплекса.

Сделанные обобщения надежно подтверждаются результатами корреляционного анализа (рисунок 9). В снеговой воде содержание F, Na, Al, Ni, Be связано тесной корреляцией ( $r = 0,7-0,8$ ), в одну группу с ними попадают As, Cd и K. Тесная связь этих элементов с фтором свидетельствует, что источником поступления этих элементов также является алюминиевый завод. В твердом осадке снега формируется аналогичная группа со сходным коэффициентом корреляции Al, As, Ni, F. К этой группе примыкают Be, Cd, но с меньшим коэффициентом корреляции.

Таким образом, обработка статистическими методами данных по химическому и минеральному составу пылеаэрозолей позволила определить критерии, по которым можно установить происхождение минеральных частиц.

Во-первых, это – минеральный состав. Если в твердом осадке снега преобладают муллит, магнетит, аморфный кварц, фторид алюминия, ферросилит, анкерит, то, несомненно, это аэрозоли, которые имеют техногенное происхождение. Во-вторых, это частично оплавленные или вспученные частицы с относительно высокой степенью окатанности. В-третьих, содержание фтора, алюминия, мышьяка, бериллия, кадмия строго взаимосвязано.

Высокие концентрации алюминия характерны и для природных аэрозолей, однако в них содержание фтора существенно ниже. Концентрация алюминия в снеговой воде на фоновых участках не менее чем в три раза ниже, чем в зоне воздействия алюминиевых производств. Это еще раз подтверждает, что алюминий в техногенных пылеаэрозолях присутствует в легкорастворимых формах.

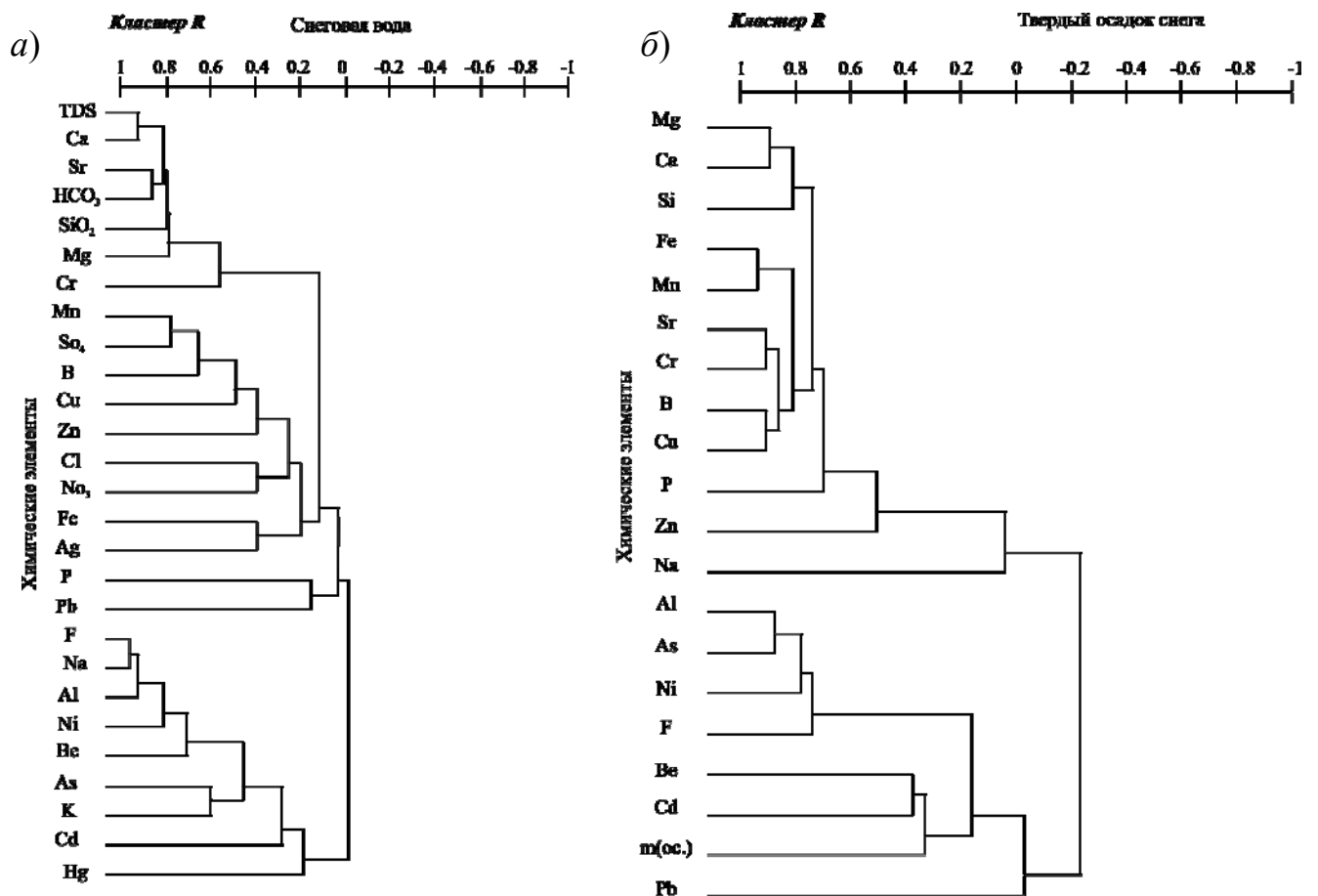


Рисунок 9 – Иерархическая дендрограмма парных корреляций, построенная по 15 переменным 37 проб снеговых вод (а) и твердого осадка снега (б) Шелеховского промышленного района

### 3.3. Закономерности пространственного распределения техногенной нагрузки

На территории района исследований рН снеговой воды изменяется от слабых до практически нейтральных значений 4,3–6,8 (рисунок 10). Это косвенный показатель техногенного воздействия. Если содержание фтора, хлора, оксидов серы и азота в атмосферных осадках выше природного фона, осадки становятся более кислыми, если преобладают твердые аэрозоли – алюмосиликаты, оксиды металлов, карбонаты, более щелочными. На фоновых участках снеговые воды характеризуются гидрокарбонатно-кальциевым типом, минерализация варьирует в пределах 15–25 мг/л (рисунок 10). Значительная доля в сумме растворенных компонентов приходится на  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^-$ , в твердом осадке снега преобладают  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . В среднем минерализация превышает

значения регионального фона в 2–3 раза, это связано с тем, что атмосферные аэрозоли района содержат легкорастворимые формы таких компонентов, как кальций, натрий, сера.

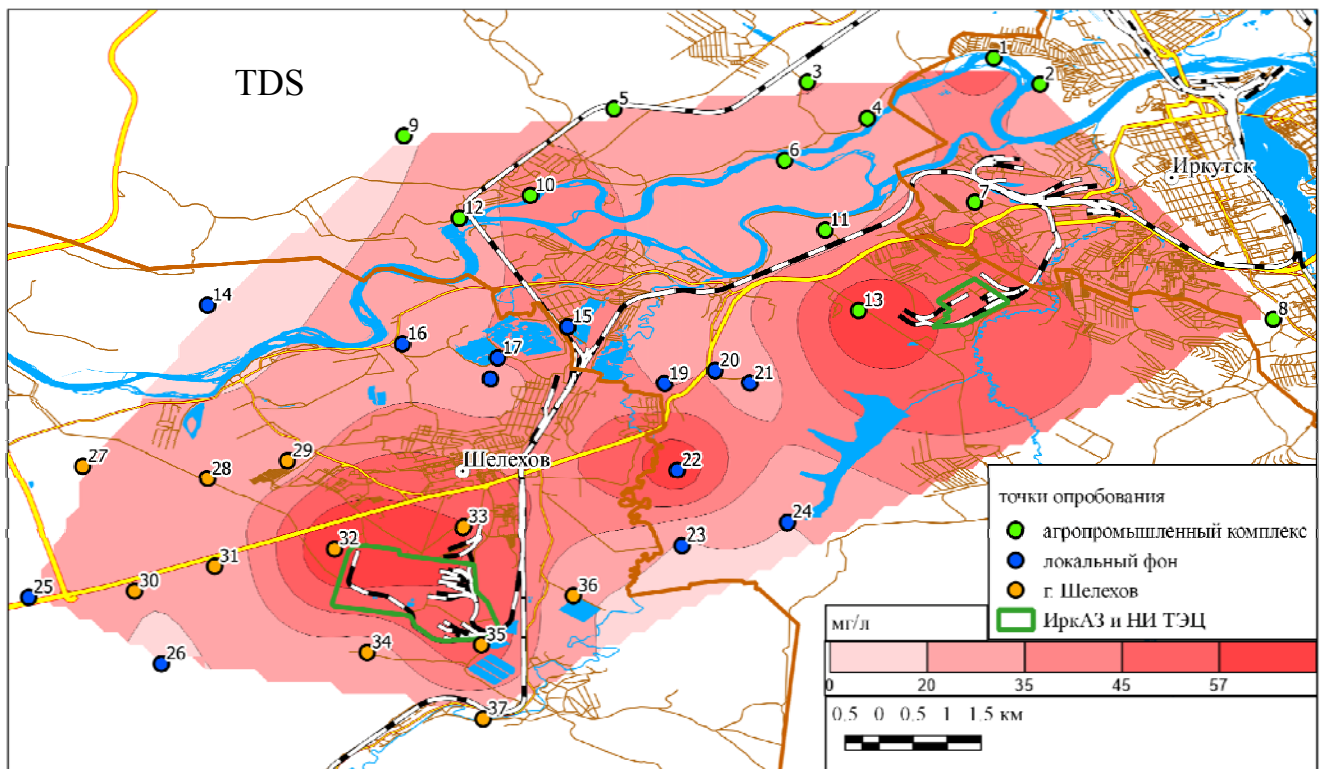
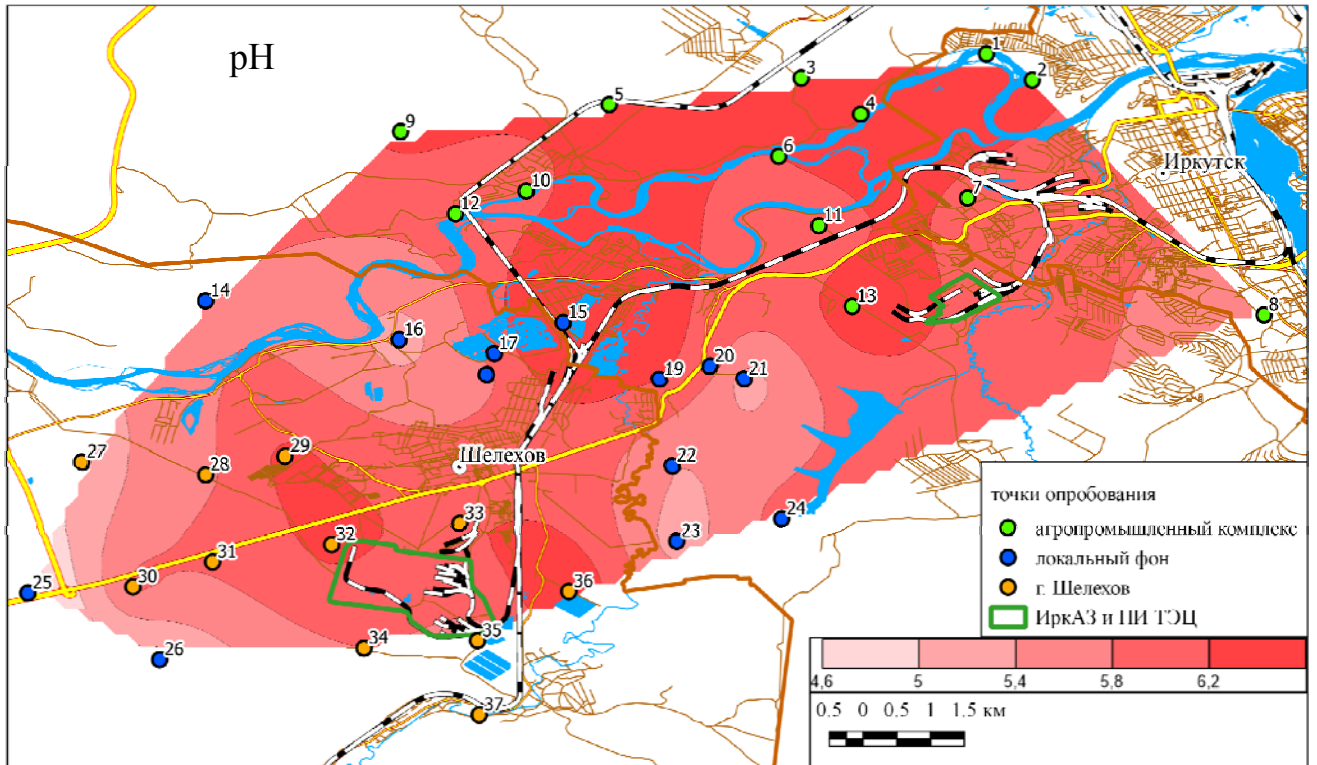


Рисунок 10 – Водородный показатель и минерализация (TDS) снеговых вод



Сопоставление среднего химического состава снега, отобранного в районе алюминиевого завода с региональным фоном, рассчитанным И.С. Ломоносовым (1993), свидетельствует о высоком содержании в аэрозолях промышленной зоны Al, As, Be, Cl, F, Na, S. Это позволило оценить соотношение веществ техногенного и природного происхождения. Так, трансконтинентальные аэрозоли определяют содержание в атмосферных осадках щелочных и щелочноземельных элементов (Ca, Mg, Ba), а региональные аэрозоли кремния, натрия, калия и железа, как в снеговой воде, так и нерастворимом осадке снега. В зоне, непосредственно прилегающей к промышленной зоне алюминиевого завода, в аэрозолях преобладают легкорастворимые компоненты – алюминий, фтор, натрий, сера. В зонах с низкой техногенной нагрузкой, но высокой плотностью населения, минерализация снеговой воды меняется в широких пределах, однако количество твердого осадка снега  $M_{oc}$  заметно возрастает. В результате увеличения общей пылевой нагрузки изменяется микро- и макроэлементный состав. В снеговой воде возрастает доля сульфатов, нитратов, хлоридов, карбонатов. Прогнозируя последствия длительного воздействия атмосферных аэрозолей на окружающую среду, следует учитывать, что весной вклад природных веществ возрастает. Это происходит за счет пыления почв, обнажающихся в период интенсивного снеготаяния. Тогда как в промышленной зоне нагрузка определяется количеством основных компонентов газопылевых выбросов, поэтому относительное количество техногенных элементов (F, As, Hg, Pb, Cd) в пылеаэрозолях в зимний период выше.

Нерастворимый осадок снега природного происхождения представлен кварцем, полевыми шпатами, каолинитом, амфиболами, гидрослюдами. Пыль техногенного происхождения содержит кварц, муллит, магнетит, гематит, реже карбонаты (кальцит, доломит). Присутствие хиолита ( $Na_5Al_3F_{14}$ ), фторида натрия (NaF), флюорита ( $CaF_2$ ), сульфата натрия ( $Na_2SO_4$ ), трифторида алюминия ( $AlF_3$ ) в твердом осадке снега – надежное свидетельство воздействия на окружающую среду алюминиевых производств. Минерализация снеговых вод и содержание твердого осадка ( $M_{oc}$ ) в снеге на территории исследованного полигона меняются в широких пределах 12,26–64 мг/л и 0,3–700 мг/л соответственно. В среднем величина пылевой нагрузки на территорию г. Шелехова и его окрестностей 72 мг/(м<sup>2</sup>·сут), что

превышает фон в 9 раз. По степени запыленности исследуемые районы образуют следующий ряд: г. Шелехов – 264 мг/(м<sup>2</sup>·сут), поселок Олха – 351 мг/(м<sup>2</sup>·сут), поселок Баклаши – 107 мг/(м<sup>2</sup>·сут), поселок Селиваниха – 112 мг/(м<sup>2</sup>·сут), район Култукского тракта – 127 мг/(м<sup>2</sup>·сут).

Количество твердых аэрозолей в выбросах алюминиевых производств высокое. Следовательно, неравномерное распределение пылевой нагрузки связано с действием других производств: ТЭС, строительной индустрии, автотранспорта. Максимальные значения среднесуточной пылевой нагрузки приходятся на юго-западную часть исследуемой территории (см. рисунок 10).

Локальные геохимические особенности аэрозолей отражают специфику промышленных предприятий и плотность заселения, особенности ландшафта и метеоусловия. Вклад глобально удаленных источников в содержание большинства элементов незначителен.

Исследование состава пылеаэрозолей Шелеховского промышленного района показало, что относительно регионального фона они обогащены Si, Al, F, Na, Fe, Mn, Be в 2–11 раз. Превышение содержания этих элементов над региональным фоном происходит за счет выбросов крупных промышленных производств – алюминиевого завода и теплоэнергетических комплексов, тогда как Cu, Pb, Zn, Hg, Cr поступают в атмосферу из локальных источников и связаны, главным образом, с автотранспортом. Следует отметить, что техногенные аэрозоли, образующиеся в условиях высоких температур или в результате глубокой механической обработки, аморфизированы и диспергированы, поэтому в отличие от природных аэрозолей они легко растворимы. Вследствие этого, состав талых вод в техногенно-нагруженных районах существенно отличается от природного.

Однако величина рН, согласно результатам корреляционного анализа, не зависит от массы твердого осадка ( $r = 0,09$ ) и минерализации ( $r = 0,24$ ). Это объясняется тем, что в техногенной нагрузке в зависимости от типа производств могут преобладать как щелочные, так и кислотные элементы. Следовательно, щелочность снеговой воды в зависимости от техногенной нагрузки может, как возрастать, так и снижаться. Поскольку атмосферным аэрозолям байкальского региона

свойственно относительно низкое содержание литофильных элементов, в фоновых районах происходит подкисление осадков. В зоне воздействия алюминиевого завода в снеговых водах высокое содержание компонентов, участвующих в подкислении:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ , нейтрализуется воздействием присутствующих в выбросах  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ . Поэтому фоновым участкам свойственны более низкие величины рН (~5,2), чем промышленной зоне, где, благодаря увеличению содержания легкорастворимых щелочных элементов, рН незначительно возрастает (> 6,0). В жилых районах общая пылевая нагрузка возрастает, однако содержание техногенных элементов Na, Al, F, S в снеговой воде, несмотря на высокую минерализацию, существенно ниже. В результате значения рН в снеговых водах этой зоны находятся в интервале 5,8–6,7. Однако в целом рН снеговой воды промышленной зоны незначительно отклоняется от фоновых величин, и, следовательно, не может служить симптомом загрязнения. Поэтому остановимся на закономерностях изменения содержания основных компонентов снеговых вод.

Концентрация нитратного азота в снеговой воде варьирует от 0,05 до 0,9 мг/л, это значительно ниже ПДК для природных вод (9,0 мг/л). Содержание сульфат ионов 2,7–14,5 мг/л не выходит за пределы, установленные для снеговой воды по субъектам Российской Федерации 0,74–84,9 мг/л. Самое высокое содержание сульфат-ионов обнаружено в пробах, отобранных вблизи Ново-Иркутской ТЭЦ, во всех остальных районах их содержание на порядок ниже. Максимальная концентрация хлоридов 1,5 мг/л, что незначительно превышает фоновое значение 1,0 мг/л. Однако преобладание сульфатов над нитратами и хлоридами указывает, что осадки загрязнены данными соединениями.

Уровень загрязнения снеговой воды определяли путем сравнения фактического содержания элементов с региональным фоном и нормативными параметрами. За норму принимали ПДК в водоемах рыбохозяйственного назначения, так как нормативы для атмосферных осадков не разработаны. В первую очередь были рассмотрены элементы-загрязнители, характерные для алюминиевых заводов, автотранспорта и ТЭС, относящиеся к токсичным веществам. Содержание алюминия в снеговой воде меняются в широких пределах от 23 до 12000 мкг/л. Так, в пробах, отобранных в

промышленной зоне алюминиевого завода, его содержание более чем в 8 раз превышает фоновые значения. Высокое содержание алюминия характерно и для твердой фазы, однако различия между зонами с высокой техногенной нагрузкой и фоновыми районами не так велики (2–3 раза). Дело в том, что алюминий присутствует в природных аэрозолях в виде алюмосиликатных минералов, на долю которых приходится основная часть пылевой нагрузки. Именно этим объясняется столь существенное различие в его растворимости. Природные алюмосиликаты это слаборастворимые соединения, тогда как в промышленных выбросах алюминий присутствует в газообразной форме ( $\text{AlF}_2\text{O}$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{NaAlF}_4$ ) и в виде легкорастворимых твердых фаз ( $\text{AlF}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ ), что легко обнаруживается при сопоставлении содержания алюминия в твердом осадке снега и снеговой воде (рисунок 11).

В зоне действия алюминиевого завода (радиус 1,5–2 км) содержание фтора в снеговой воде превышает фоновые значения в 12–20 раз. Площадь загрязнения фтором, поступающим с твердыми аэрозолями, значительно меньше, тем не менее его содержание в твердом осадке снега не только превышает фоновые значения, но и ПДК для почв (рисунок 12). Преобладающие формы его существования в выбросах алюминиевых производств – это газообразные  $\text{NaF}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{CaF}_2$  и соединения с алюминием упомянутые ранее. Таким образом, в Шелеховском промышленном районе возможно формирование аномалии с высоким содержанием фтора в почвах. Однако в настоящее время это обнаружено только в почвогрунтах промышленной зоны алюминиевого завода.

На территории, прилегающей к алюминиевому заводу и пригороде г. Шелехова, содержание никеля аномально высоко. В снеговой воде его концентрация превышает фоновые значения в десятки раз, в твердой фазе в 2–3 раза, тем не менее, большая часть концентрируется в твердых фазах (рисунок 13). В снеговой воде содержание  $\text{Ni}$  (0,5 до 30 мкг/л) находится на уровне ПДК. Литий, как и никель, поступает в электролит с корректирующими добавками (Головных и др., 2004). При температурах электролитических процессов соединения лития частично переходят в газообразные легкорастворимые соединения, поэтому в снеговых водах вблизи завода обнаруживаются высокие концентрации. Однако в отличие от никеля в твердой фазе его содержание не превышает региональной фон.



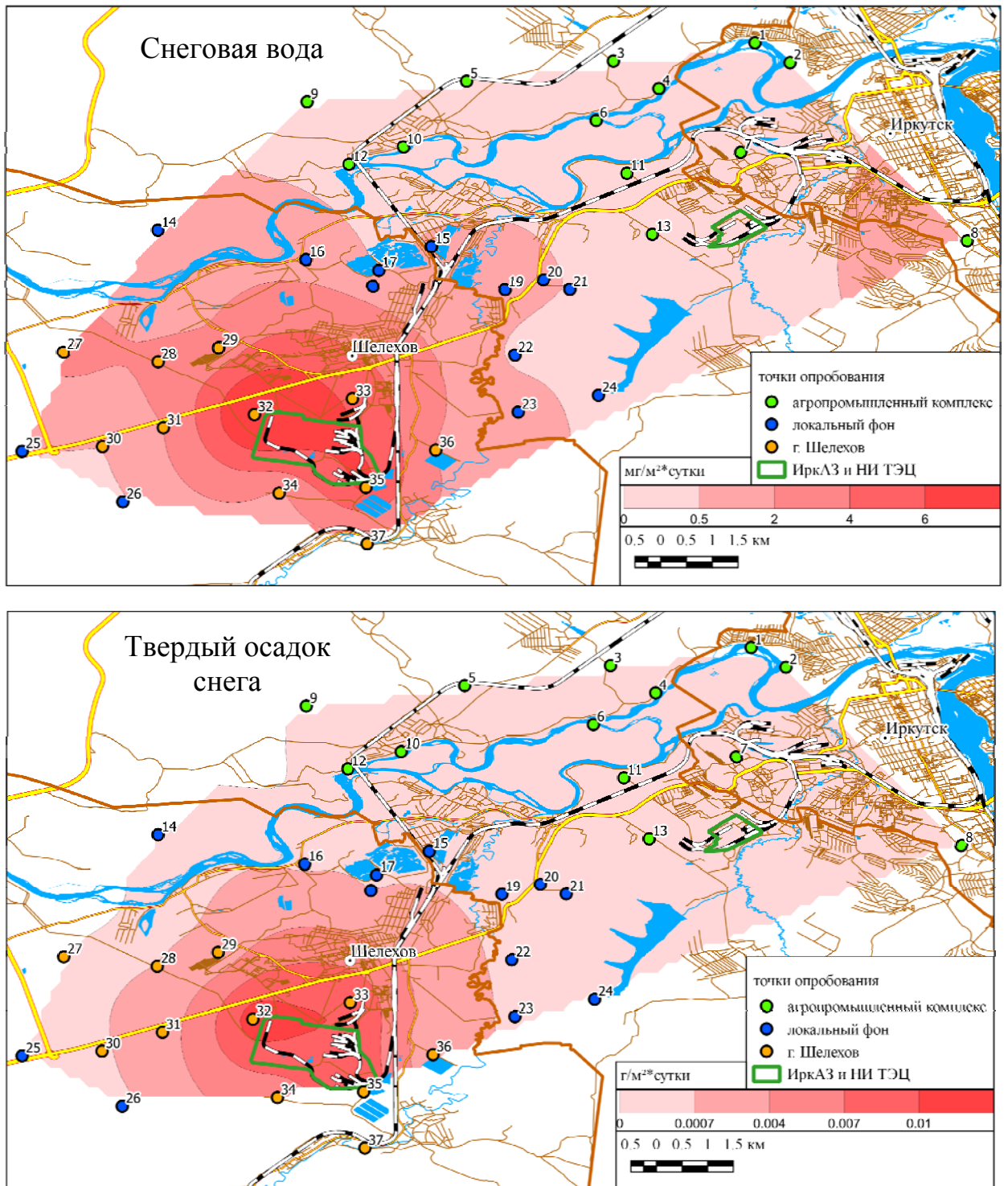


Рисунок 12 – Содержание фтора в снеговой воде и твердом осадке снега

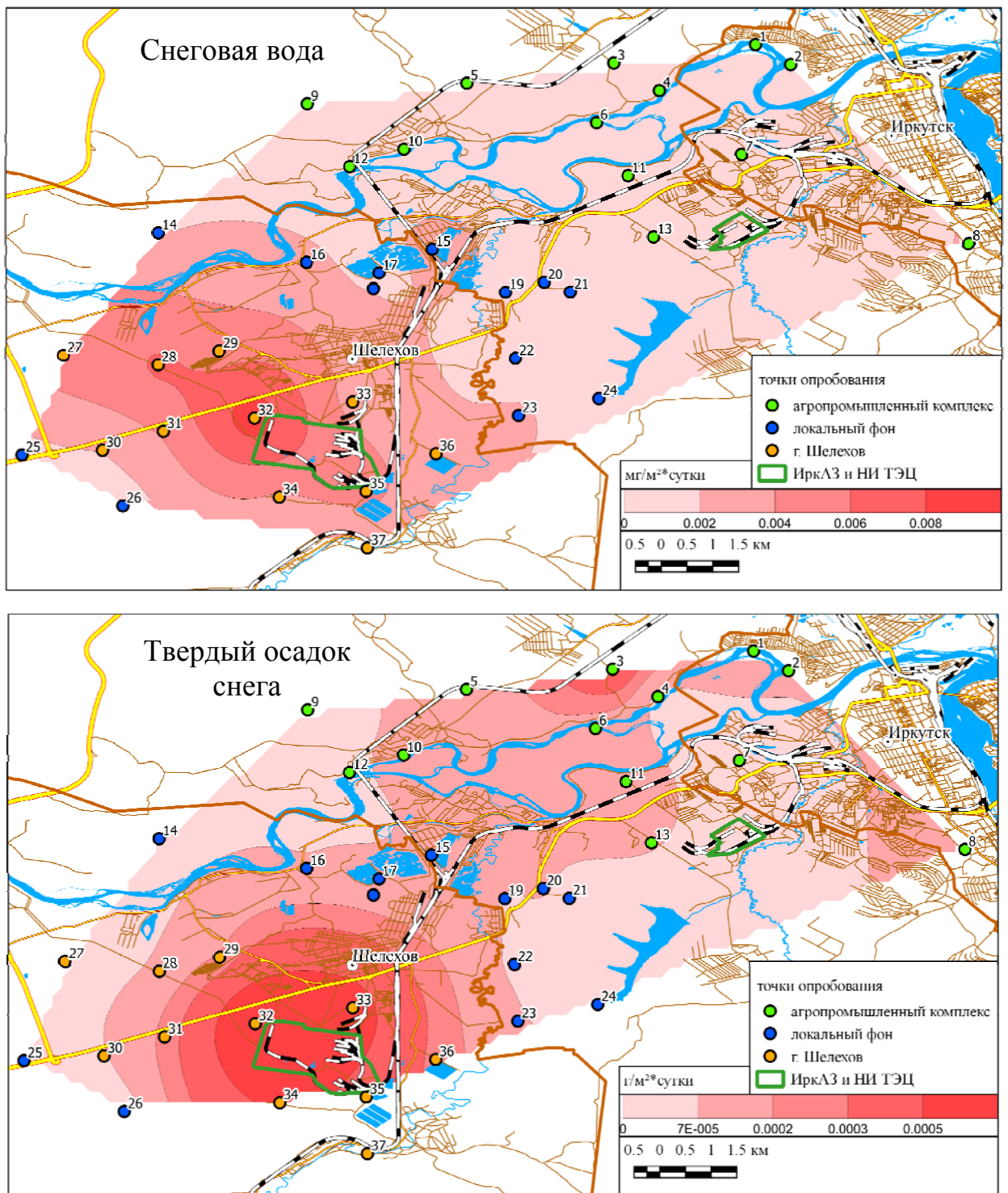


Рисунок 13 – Содержание никеля в снеговой воде и твердом осадке снега

Предшествующими эколого-геохимическими исследованиями Иркутско-Шелеховского промышленного узла установлено, что газопылевые выбросы алюминиевого завода – это основной источник загрязнения. Действительно, фтор, алюминий, натрий, литий и ряд других элементов – обязательные компоненты отходов алюминиевых производств. Однако картирование результатов снежгеохимической съемки показало, что образование зон загрязнения твердыми аэрозолями вызвано действием теплоэнергетического комплекса и строительными работами. Сравнение количества натрия, накопленного в снеговой воде и твердых аэрозолях, свидетельствует, что действует несколько качественно различных источников (рисунок 14). Высокое содержание Na в снеговой воде строго привязано к промышленной зоне алюминиевого завода, а в нерастворимом осадке к зоне воздействия ТЭЦ и котельных.

Мышьяк – элемент первого класса опасности (ГОСТ 17.4.1.02–83). Степень токсичности мышьяка зависит от формы соединений, в которых он поступает в окружающую среду. Особенности пространственного распределения его нагрузки указывают, что основной источник поступления этого элемента – алюминиевый завод. Максимальное воздействие сосредоточено в локальной зоне в радиусе 0,5–1,5 км от предприятия. Сопоставление количеств мышьяка, поступающего со снеговыми водами и нерастворимым осадком снега (рисунок 15) показало, что его основное количество поступает с твердыми аэрозолями. В снеговой воде даже в зонах максимальной нагрузки его содержание меняется в пределах 1,5–2,4 мкг/л, что в 4–5 раз превышает фоновые значения. За пределами зоны воздействия алюминиевого завода содержание As незначительно превышает фоновые.

Изменение содержания бериллия по площади обнаруживает следующую закономерность. В снеговой воде максимальное содержание 1,9 мкг/л приурочено к зоне завода, при условии, что фоновые значения менее чем 0,2 мкг/л. В твердом осадке снега промышленной зоны его содержание не высоко (5–7 мкг/кг), однако в районе воздействия топливно-энергетического комплекса оно достигает 11 мкг/кг (фон менее 1 мкг/кг). Несомненно, что высокое содержание бериллия в пылеаэрозолях связано не только с действием алюминиевого завода, поскольку оно приурочено к зонам с высокой пылевой нагрузкой и низким содержанием фтора (рисунок 16).



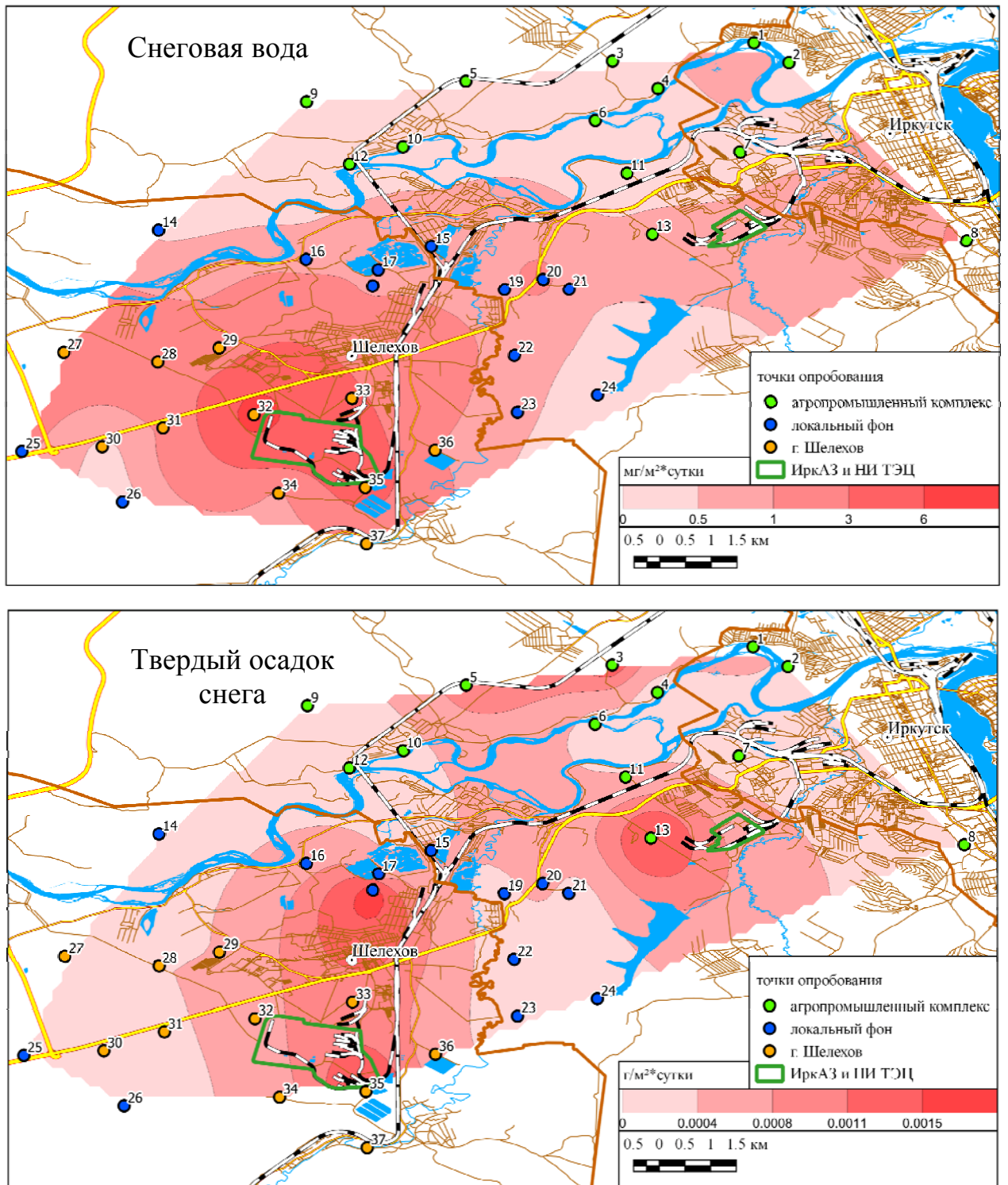


Рисунок 14 – Содержание Na в снеговой воде и твердом осадке снега

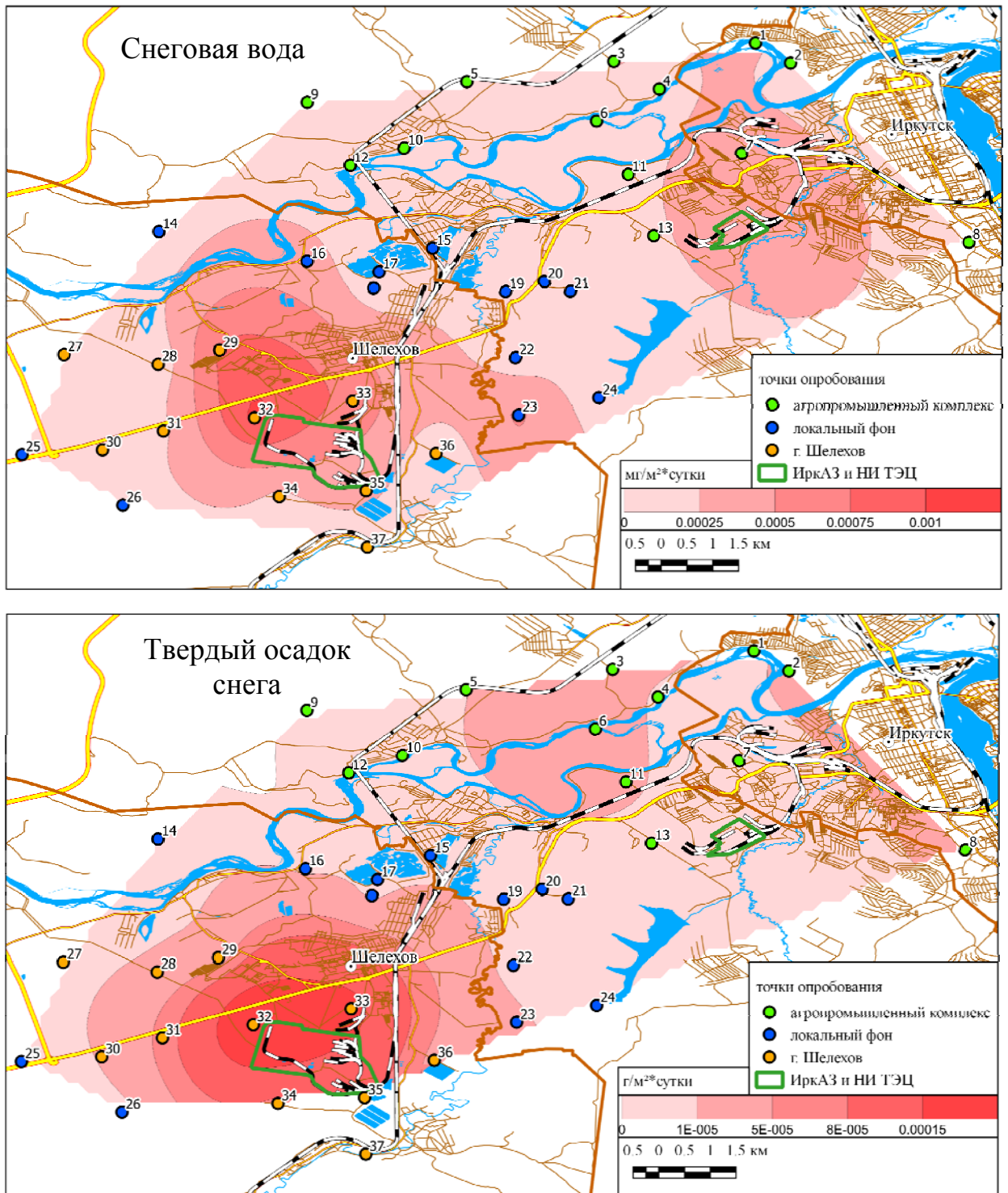


Рисунок 15 – Содержание As в снеговой воде и твердом осадке снега

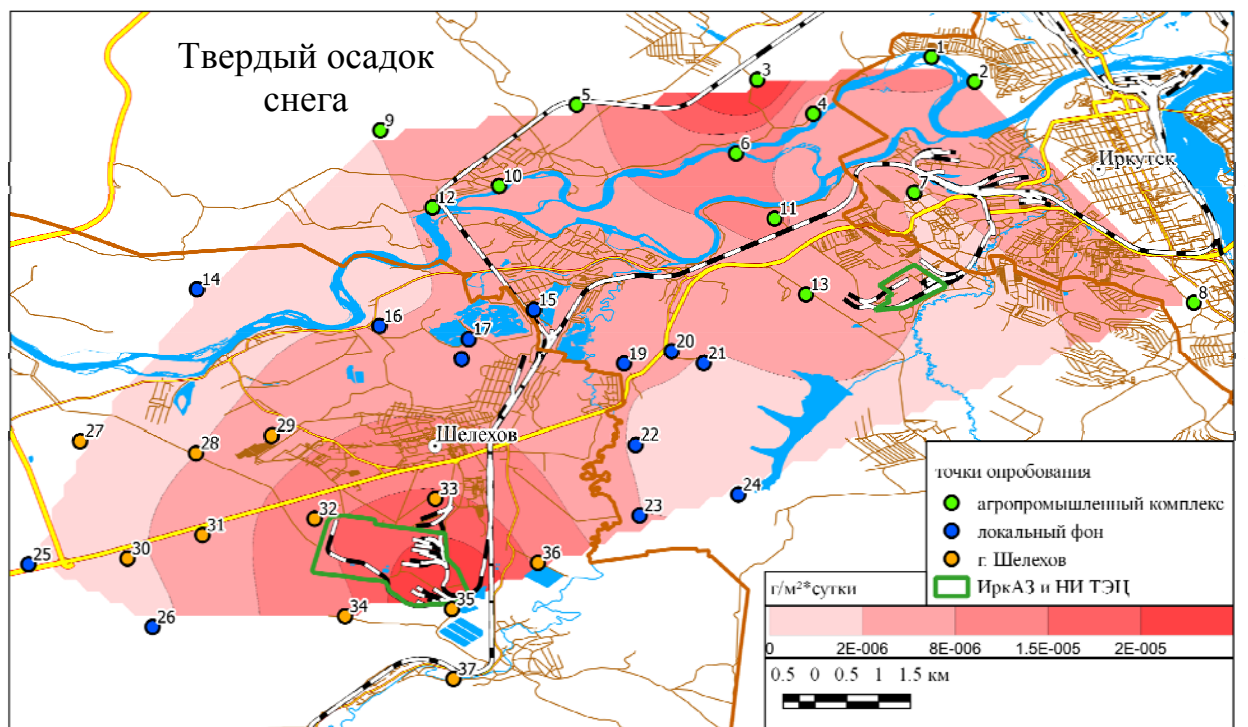
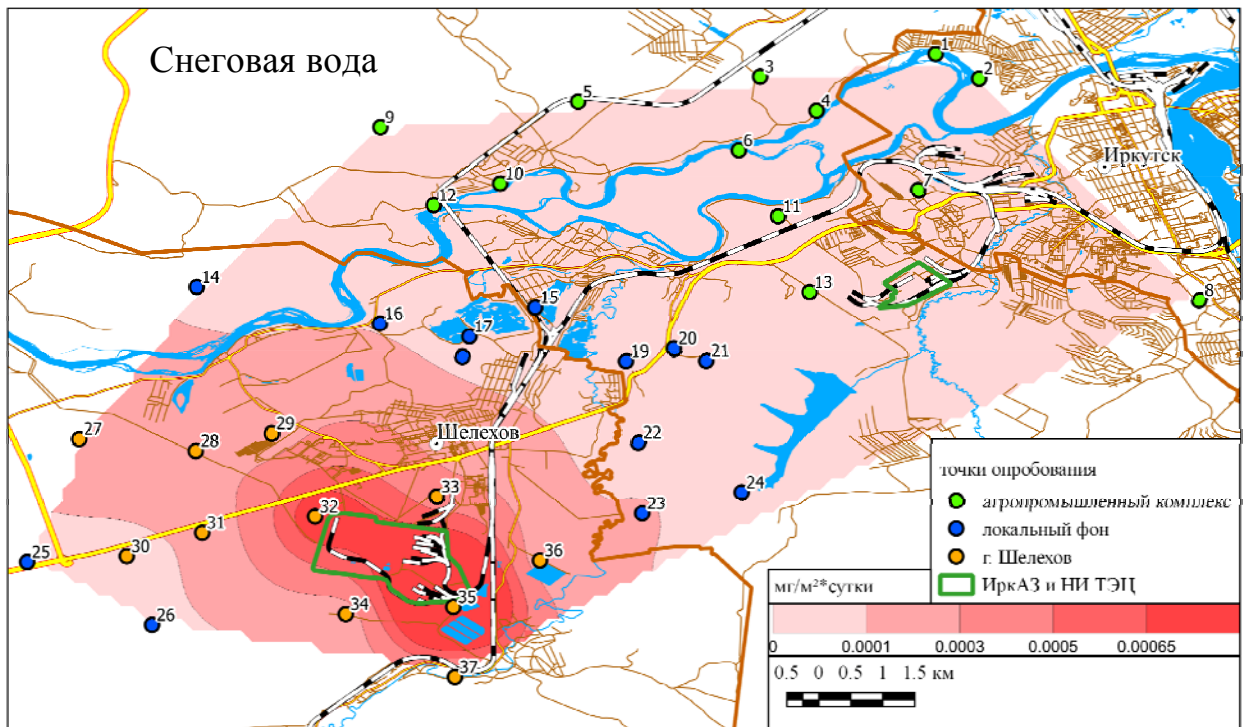


Рисунок 16 – Содержание Be в снеговой воде и твердом осадке снега

Более точную оценку атмосферного загрязнения можно получить, построив карты распределения нагрузки по аддитивным показателям – ассоциациям элементов, накапливающимся симбатно, физико-химическим параметрам атмосферных осадков – Eh, pH, TDS и пылевой нагрузке. При построении таких карт следует учитывать, что исходные данные требуют не только предварительной интерполяции и аппроксимации, но и выявления статистически и геохимически закономерных ассоциаций этих элементов.

Среди детерминистских методов наиболее известен кластер-анализ, с помощью которого можно оценить гетерогенность заданного множества объектов, представленную в виде дендрограммы иерархических связей выделенных классов. Метод позволяет выделять новые, не предполагаемые классы, без каких-либо априорных соображений. Объективное разделение на группы сравнительно однообразной (в петрохимическом смысле) выборки анализов дает возможность выявить в каждой из них химическую индивидуальность, которую трудно обнаружить при обычной статистической обработке векторов химических составов (Гусев и др., 1974).

Кластерная диаграмма показывает, что состав проб снега имеет пространственную приуроченность. Большая часть анализов группируется в кластеры в зависимости от их расположения по отношению к зоне воздействия основных источников загрязнения и розы ветров (рисунок 17). Это объясняется тем, что по спектру элементов аэрозоли из зон с разной техногенной нагрузкой существенно отличаются геохимической спецификой и, следовательно, минеральным составом. Так в зону, на которую распространяется воздействие алюминиевого завода, объединились как пробы, отобранные в непосредственной близости к комбинату (29, 32, 33, 34, 35), так и в прилегающих жилых районах (16, 23, 27, 28, 29) (рисунок 17, а).

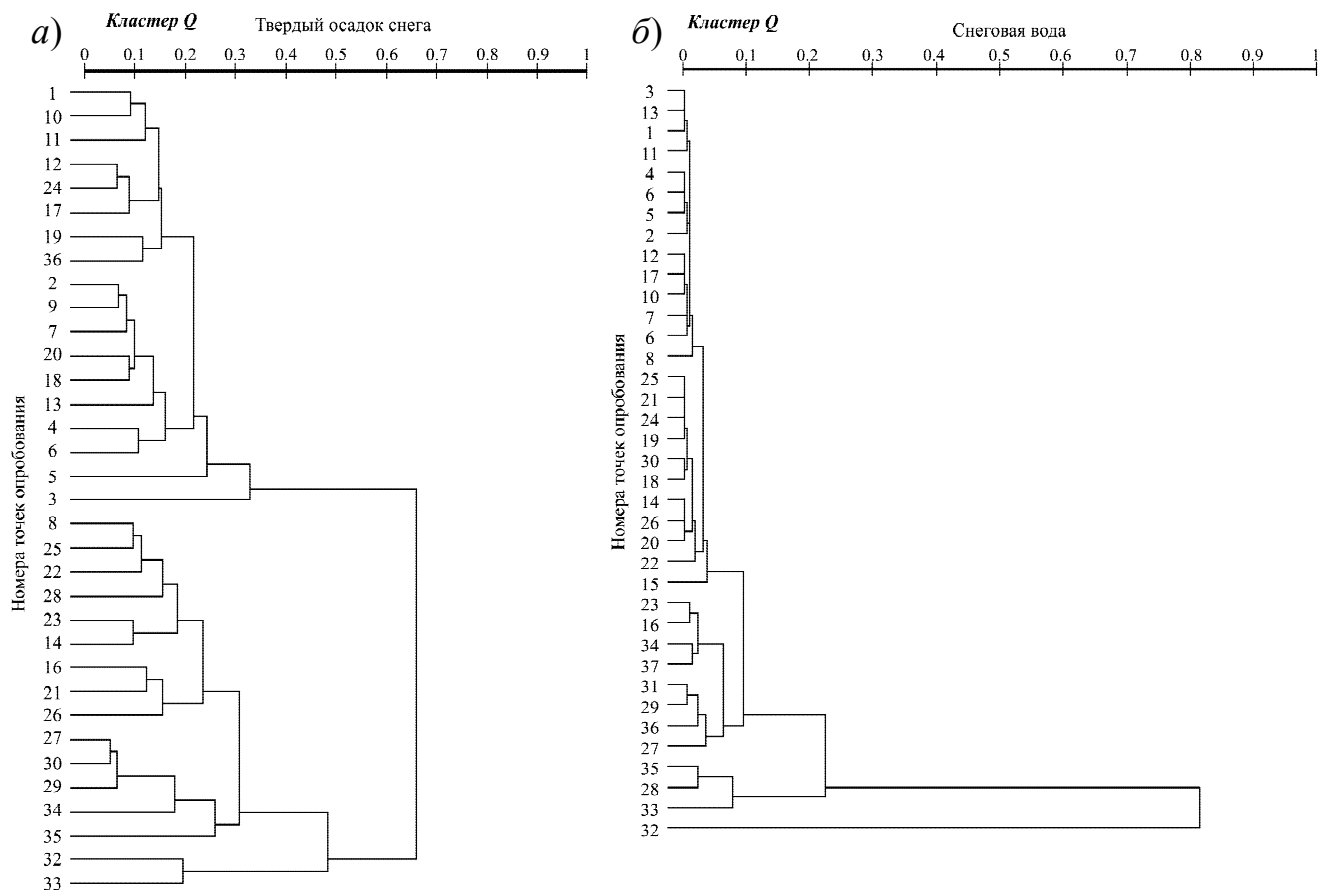


Рисунок 17 – Группировка проб по химическому анализу кластер-методом, *а* – твердый осадок снега, *б* – снеговая вода

Важно отметить, что ассоциации снеговых проб, отвечающие максимальной нагрузке, созданной выбросами завода, совпадают как для нерастворимого осадка, так и для снеговой воды (см. рисунок 17, *а*, *б*). Отдельную группу, условно отвечающую региональному фону, сформировали пробы, отобранные в пригородных рекреационных зонах Шелехова и Иркутска (12, 13, 14, 21, 22, 24). Отметим, такая кластеризация характерна для снеговой воды. В твердом осадке эти пробы образовали более обширную группу, объединившись с пробами, отобранными на границе зоны воздействия Ново-Иркутской ТЭЦ. Это закономерно, так как на данную территорию воздействие алюминиевого завода не распространяется, количество твердых аэрозолей, содержащих F, Na, Al, Cl в высоких концентрациях незначительно. Однако тип твердого осадка снега, образующегося под воздействием природной пыли, автотранспорта и продуктов сжигания органических топлив, в этих пробах существенно различается. Так в пробах 12, 13, 14 преобладают аэро-

золи природного происхождения: мусковит, каолинит, гематит, кварц. Присутствие в пробах 21, 22, 24 наряду с полевыми шпатами в следовых количествах муллита и магнетита свидетельствует о воздействии ТЭЦ. Третью группу сформировали пробы, отобранные на территории агропромышленного комплекса (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 11, 18, 20) с низким содержанием F, Al, Ni, As, Pb и незначительным превышением фоновых значений B, Ba, Cu, Fe, Sc, Cu, P. Эти данные свидетельствуют о том, что в районе с высокой плотностью населения, но малым числом промышленных предприятий состояние окружающей среды в целом благополучное, несмотря на сравнительно высокую пылевую нагрузку. Основные источники загрязнения – это автотранспорт и частный сектор.

Обнаруженные закономерности группировки проб хорошо согласуются с результатами корреляционного анализа. В твердом осадке снега (см. рисунок 9б) установлены следующие ассоциации элементов: первая группа с высоким уровнем корреляционных связей  $r \geq 0,8-0,6$ , Mg – Ca – Si, Fe – Mg, Sr – Cr, B – Cu, P. Это элементы, характеризующие аэрозоли агропромышленного комплекса. Вторая группа Zn, Na с уровнем значимости связей  $r = 0,4 - 0$ , эти элементы присутствуют в выбросах различных производств, главным образом это продукты сжигания органических топлив и строительной индустрии. Третья группа микроэлементов Al – As, Ni – F с уровнем значимости связей  $r = 0,8-0,7$  – это газопылевые выбросы алюминиевого завода. Четвертая группа Be – Cd,  $M_{oc}$ , включающая Pb, как и третья с другими элементами имеет отрицательную корреляцию с уровнем значимости  $r = -2$ . Внутри группы коэффициент корреляции около  $r \sim 0,4$ . Эти элементы присутствуют в выбросах алюминиевых производств и ТЭЦ, поэтому между группами 3 и 4 корреляция связи положительная. Установленные геохимические ассоциации позволяют не только идентифицировать источники, но и построить карты, отражающие пространственное распределение полиэлементной, как природной, так и техногенной пылевой нагрузки.

Как было показано ранее, снеговая вода из разных зон техногенной нагрузки отличается геохимической спецификой. Вся выборка проб разделилась на три группы. Пробы, отобранные в зоне воздействия завода, характеризуются высоким со-

держанием наиболее токсичных элементов F, Al, Na, Be, Li, Ni, As. Отметим, что проба 32 (промышленная площадка завода) даже среди высоко загрязненных проб стоит особняком, так как содержание в ней этих элементов в несколько раз выше.

Вторая группа – это пробы, отобранные за пределами воздействия алюминиевого завода. В них обнаружено повышенное содержание Cu, Pb, Zn, Sr, Fe, K, Cl. Однако в целом эти районы, расположенные на удалении от основных источников выбросов, можно отнести к региональному фону и относительно экологически благополучным.

Третья группа проб представляет район агропромышленного комплекса и частного сектора в пригороде г. Иркутска и характеризуется высокой минерализацией. Воздействие выбросов алюминиевого завода Ново-Иркутской ТЭЦ на данную территорию ослаблено, содержание таких компонентов как кремний, кальций натрий и фтор незначительно, но выше фоновых.

Корреляционный анализ состава снеговой воды (см. рисунок 9, а) показал, что содержание Ca, Si, Sr, HCO<sub>3</sub>, Mg и TDS строго взаимосвязано, значимость связи  $r \geq 0,8$ . Следовательно, минерализация снеговой воды определяется растворимостью терригенной пыли. Высокий уровень корреляции ( $r = 1,0 - 0,8$ ) содержания Cu, Cd, Ag, Zn, Pb указывает на то, что источник этих элементов – продукты сжигания органического топлива. Выбросы алюминиевого завода также образуют тесно скоррелированную группу F, Na, Al, Ni, Be, As, K ( $r=0,5-0,9$ ) с нейтральной корреляцией со всеми другими элементами, поскольку их накопление в атмосферных осадках определяется одним источником. Низкий коэффициент корреляции группы Mn, SO<sub>4</sub>, B, Hg, Cr, Fe, Cl, NO<sub>3</sub> и P как между собой, так и с остальными элементами, присутствующими в снеговой воде, определяется тем, что влияние природного фона и техногенной нагрузки равнозначно.

### **3.4. Оценка эколого-геохимического состояния территории г. Шелехова с помощью геоинформационного обеспечения**

Как показали выполненные исследования, состав и количество веществ, поступающих как со снеговой водой, так и с твердым осадком, в зоне воздействия

алюминиевого завода имеет ряд существенных особенностей. Общее количество фтора, алюминия, мышьяка и никеля, содержащегося в нерастворимом осадке, в несколько раз превосходит их поступление со снеговой водой. Фтор в твердом осадке присутствует в легкорастворимой форме, поэтому контуры техногенной нагрузки растворимых и нерастворимых форм в целом совпадают (см. рисунок 12). Максимальное содержание бериллия в твердом осадке также обнаружено на территории, прилегающей к алюминиевому заводу, однако и в агропромышленном районе (поселке Максимовщина, Селиваниха) его содержание превышает фоновые концентрации. Ореолы максимальной нагрузки Ве, поступающего со снеговой водой, приходятся также на территорию завода. Это свидетельствует о том, что Ве в газопылевых выбросах алюминиевого производства существует в растворенном виде как в форме фторидов и хлоридов, так и в виде твердых частиц. Подобным образом распределяется техногенная нагрузка таких элементов как натрий, кремний, кадмий, мышьяк, их ореолы с высоким содержанием растворимых форм локальны и приурочены к главному источнику – алюминиевому заводу. Распределение этих элементов с твердыми аэрозолями свидетельствуют о существовании промышленных производств, в выбросах которых эти элементы содержатся в высоких концентрациях. Алюминий практически во всех источниках загрязнения, кроме алюминиевого завода, существует в трудно растворимой форме, поэтому образуется несколько взаимно перекрывающихся зон загрязнения алюминием. В то время как его высокие концентрации в водном растворе (до 12 мг/л) локализованы в промышленной зоне завода.

В содержании Pb, Zn, Cr обнаруживаются существенные различия в распределении растворенных и конденсированных фаз. В снеговой воде высокое содержание этих элементов связаны с транспортными развязками, характеризующимися плохой пропускной способностью и низким качеством дорожного покрытия. В твердом осадке они концентрируются там, где воздействие строительной индустрии интенсивно. Следовательно, важно правильно подобрать методы интерполяции пространственного распределения содержания поллютантов в снеге экосистем, измененных в результате хозяйственной деятельности. Это необходимо для прогноза возможности образования областей с аномальными значениями факторов, негативно воздействующих на состояние окружающей среды (рисунок 18).



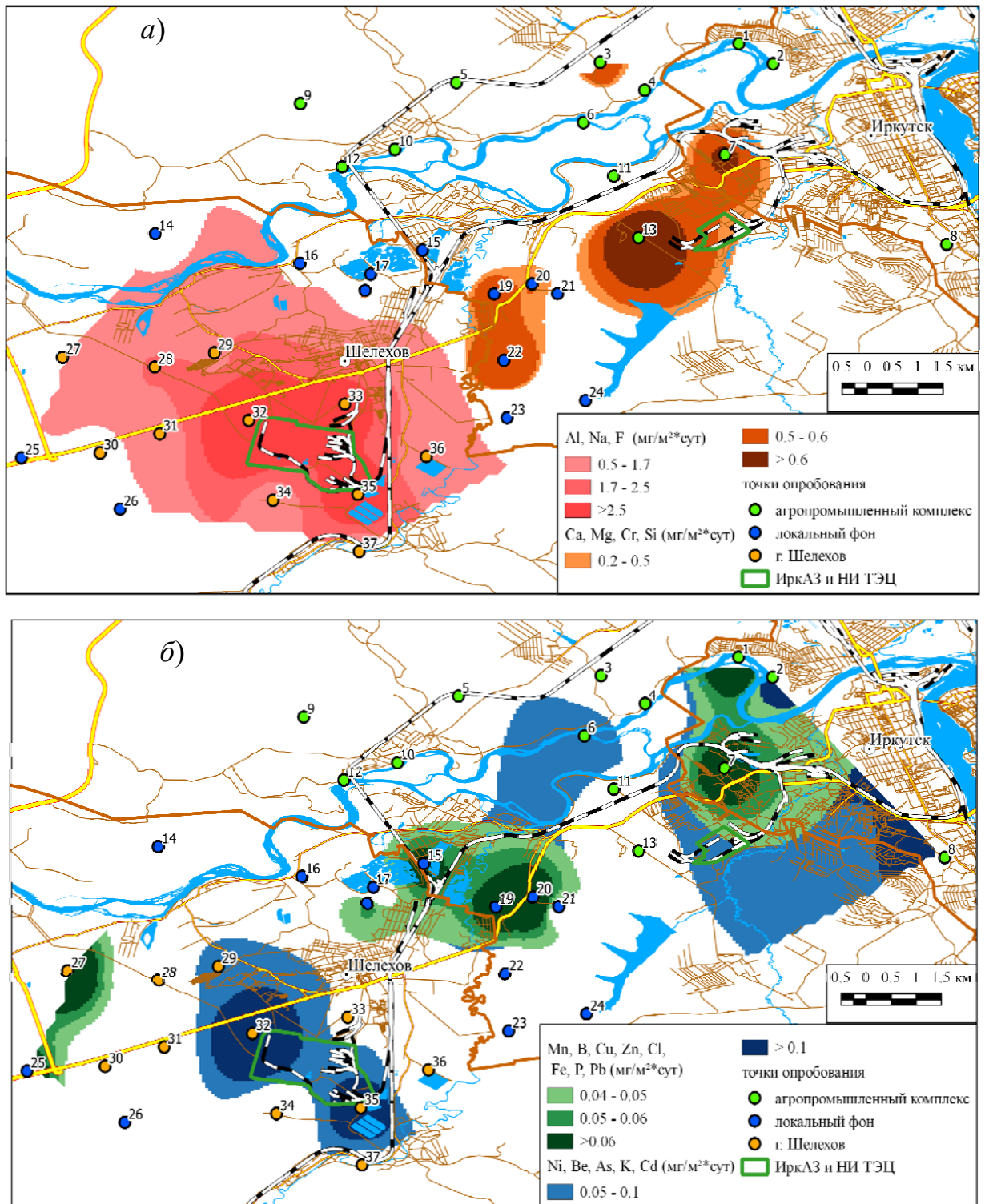


Рисунок 18 – Ассоциации элементов водного раствора (а, б) и твердого осадка снега (в, г)

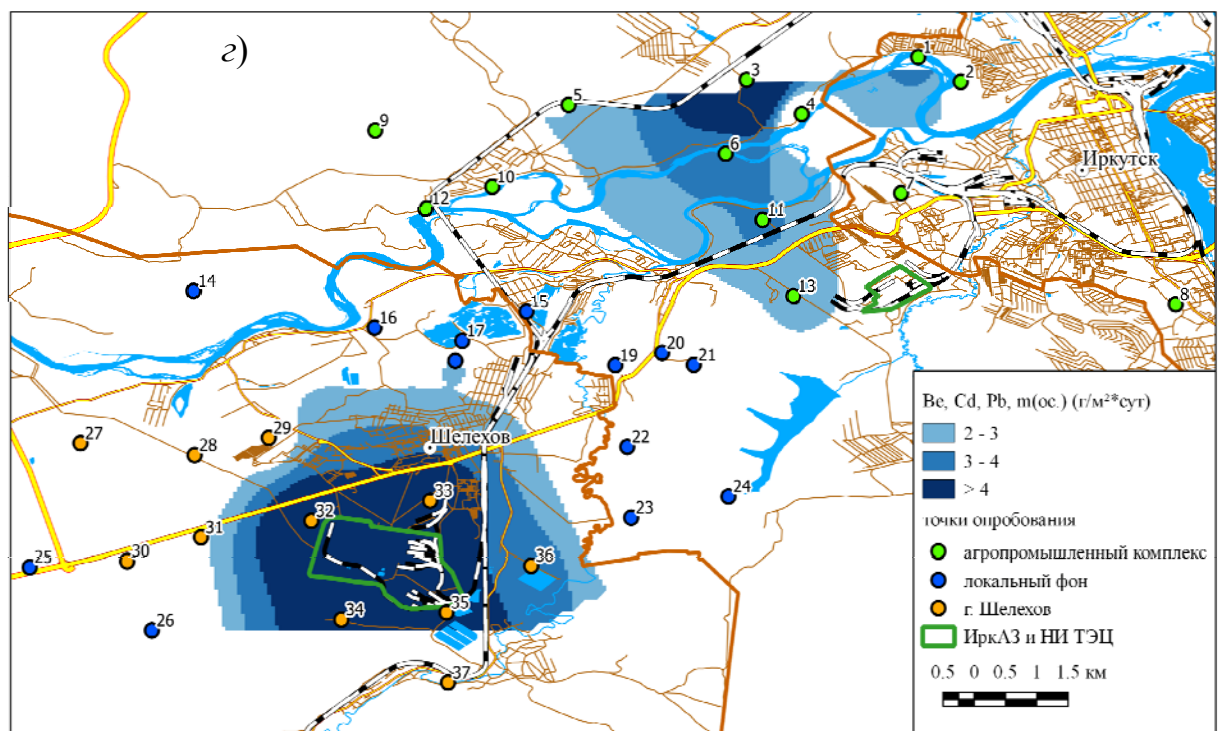
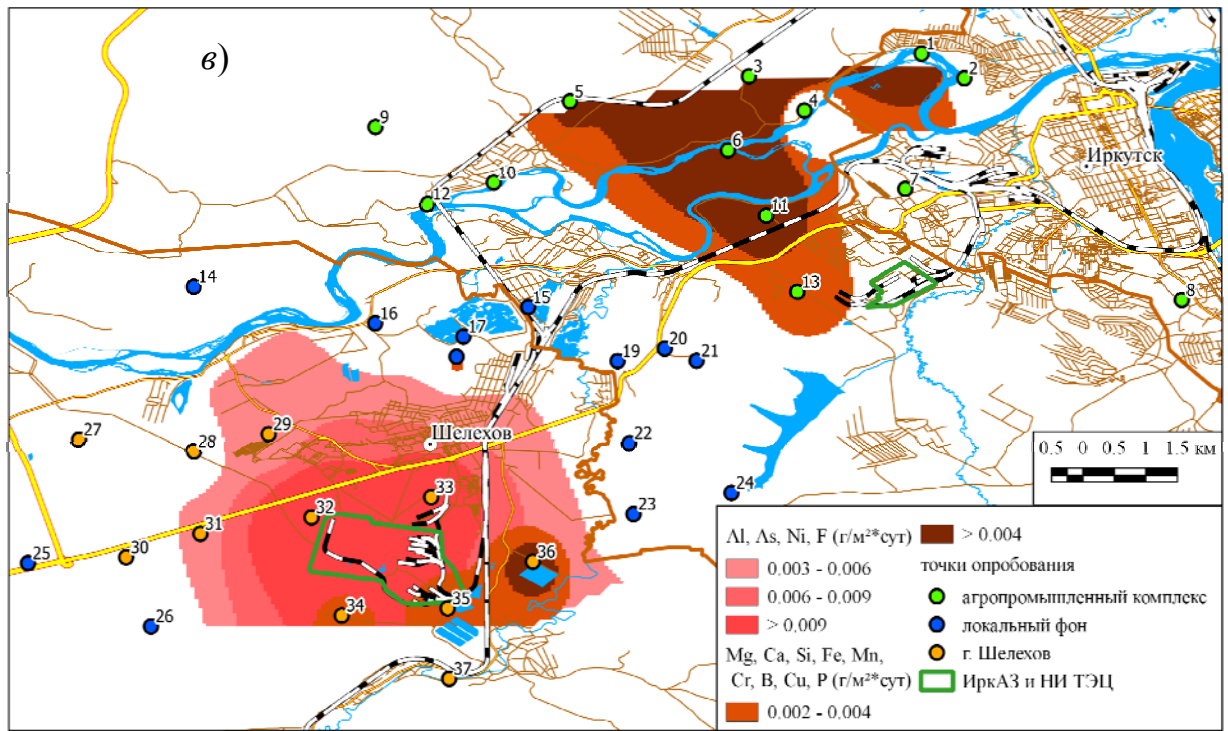


Рисунок 18 – Окончание

Сравнение данных, полученных в 2013–2015 годах (Филимонова и др., 2015; Головных и др., 2004, 2014; Знаменская, 2015; Белозерцева, 2003) с результатами исследований снегового покрова, полученными за предшествующее десятилетие (Ходжер 2005, Виноградова, 1993, Василенко и др., 1985) показали, что химический состав атмосферных осадков в южной части Байкала в целом и Иркутско-Шелеховском промышленном районе в частности, изменился. Возросла доля сульфатов, фторидов, хлоридов, а щелочноземельных элементов сократилась. Как в снеговой воде, так и в твердом осадке снега вблизи алюминиевого завода происходит накопление таких элементов как Li, Ni, Be, F, Al. Таким образом, сформировались зоны с устойчивыми геохимическими ассоциациями элементов, отражающими особенности техногенной нагрузки. Установленные закономерности нуждаются в надежной визуализации, позволяющей рассматривать этот процесс в динамике.

На основе геоинформационного анализа результатов настоящих и предшествующих исследований наряду с моноэлементными картами, рассмотренными выше, построены полиэлементные карты распределения потоков веществ из атмосферы (см. рисунок 18). Установлено, что атмосферные выпадения – один из основных источников поступления тяжелых металлов в окружающую среду. Геохимические ассоциации элементов, формирующиеся в результате сочетания метеорологических факторов и воздействия источников аэрозолей, позволили определить, что основной поставщик Al, F, Cl, Pb, Be, Ni, Li, Zn, Cd, Pb, Cr, окислов серы, азота – алюминиевый завод, теплоэнергетический комплекс и автотранспорт. Кальций, магний, натрий имеют преимущественно природное происхождение. В результате оконтурены районы с высокой техногенной нагрузкой и рассчитаны годовые потоки растворимых и твердых веществ в Шелеховском промышленном районе (таблица 5). Удалось разделить вклад естественных и антропогенных источников. С помощью статистических методов показано, что содержание щелочных и щелочноземельных металлов определяется воздействием континентальных аэрозолей, а F, Cl, Al, Zn, Cd, Pb, сульфат- и нитрат-ионы поступают с газопылевыми выбросами. Это происходит несмотря на то, что осадки фоновых районов Восточной Сибири содержат значительно меньше S, N и Cl, чем осадки на европейской территории России.

Таблица 5 – Суммарный показатель загрязнения ( $Z_c$ ) Иркутско-Шелеховского промышленного района

Территория	Суммарный показатель загрязнения $Z_c$	Уровень загрязнения по шкале Саета (1990)
Р-н алюминиевого завода	231	высокая
Р-н ТЭЦ	113	средняя
Фоновая территория	31	низкая

Высокое содержание твердого осадка в снеге характерно для территории пригорода г. Иркутска (п. Черемушки). Степень запыленности, варьирующаяся от 10 до 150 кг/км<sup>2</sup>·сут определяется расположением источников техногенной нагрузки, направлением господствующих ветров и отчасти рельефом местности. Основная масса твердого осадка снега в зоне воздействия алюминиевого завода определяется концентрацией Al, F, Ni, As, Cd. Ореолы загрязнения снеговой воды этими элементами отличаются от ореолов твердого осадка, поскольку в пыли, накопленной в снеговом покрове вблизи алюминиевого завода, присутствуют частицы с высоким содержанием Si, Fe, Na, K, но это частицы терригенного происхождения и продукты сгорания углей. В результате этого произошло наложение ореолов техногенной нагрузки, создаваемых Ново-Иркутской ТЭЦ, алюминиевым заводом, промышленной пылью (автотранспорт и строительно-дорожные работы).

Количественное соотношение отдельных элементов, поступающих в окружающую среду с газопылевыми выбросами в растворенном виде и с твердыми аэрозолями неоднородно. Так, если ореолы As, F, Sr, Ca, Na, Ni снеговых вод и твердого осадка совпадают, то для В, Cd, Zn, Pb, K, Hg, Ag они существенно различаются. Основная причина в формах их существования в газопылевых выбросах, поступающих из разных источников.

Геоинформационные карты строятся по валовому содержанию элементов, коэффициентам их концентраций и сезонной нагрузке. Количественной мерой воздействия ассоциации элементов на окружающую среду служит суммарный показатель загрязнения  $Z_c$ . На основе статистически обработанных данных состав-

лена карта полиэлементных ореолов, где нагрузка каждого из элементов геохимической ассоциации превышает фон в несколько раз.

Величина суммарного показателя загрязнения соответствует умеренно опасному уровню (рисунок 19). Наиболее высокое содержание в зоне алюминиевого завода свойственно Al, As, Ni, F, Ga, Cd, Bi, Pb, а в Иркутском районе – Mg, Ca, Cu, Fe, Mn, B, Sc Sr. V обнаруженных в большинстве проб, поскольку он в больших количествах содержится в асфальтенах, битумах и дизельном топливе. Обзор данных предшествующих исследований состава снежного покрова Шелеховского промышленного района подтверждает, что основным источником Al, As, Ni, F являются алюминиевый завод, Si, Fe, Mn, B – теплоэнергетический комплекс, V, Zn, Cd, Pb – автотранспорт, Ca, Cr, Mn, Co, Cu, C, S – дорожное и жилищное строительство, высокое содержание ртути связано с бытовым загрязнением.

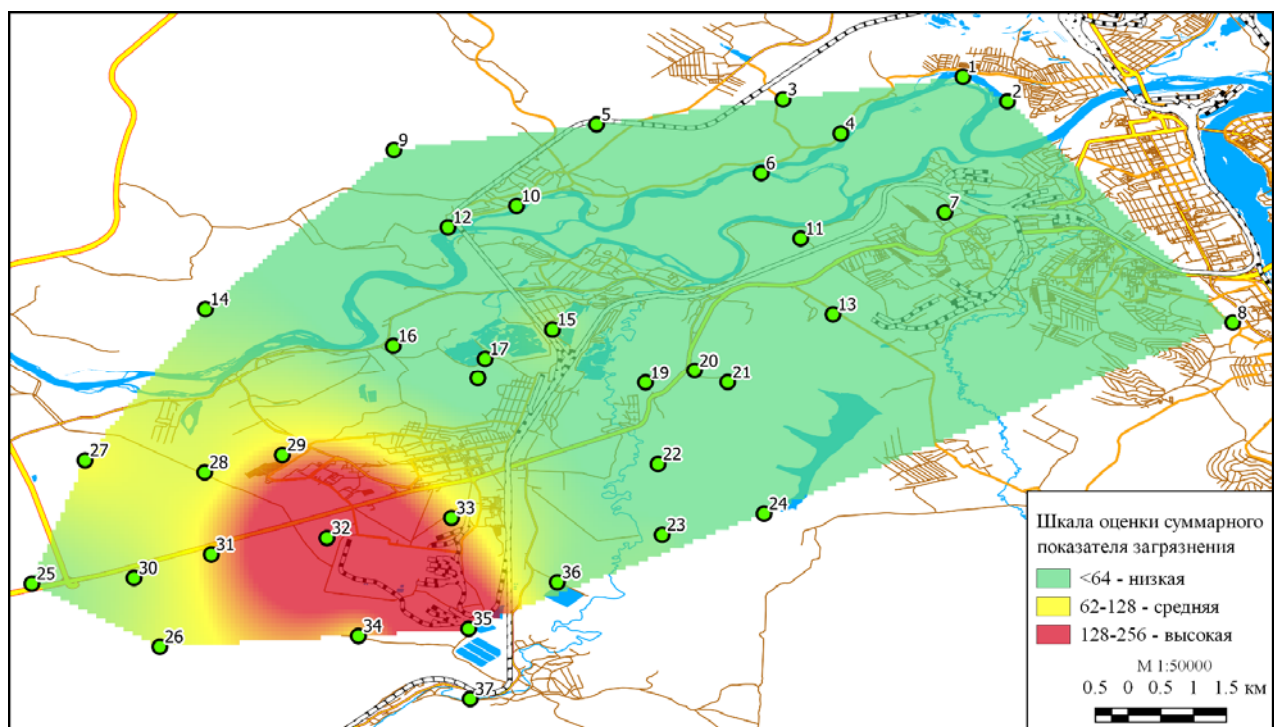


Рисунок 19 – Суммарный показатель загрязнения промышленной зоны алюминиевого завода

Расчет суммарного показателя загрязнения  $Z_c$  показал, что наиболее высокий уровень загрязнения (129–231) в соответствии с градацией, представленной в

работе (Сае́т и др., 1990), приходится на промышленную зону завода и пригород г. Шелехова (таблица 5). Эта техногенная аномалия характеризуется высоким содержанием Al, F, As, Ba, Pb, Ni, Cu, Zn, образована накоплением хиолита, фторида натрия, флюорита, сульфата натрия в твердом осадке снега, что является надежным свидетельством воздействия алюминиевого производства.

### **Выводы**

Рассчитан региональный геохимический фон снегового покрова для 26 элементов, на основе которого выявлены зоны с высокой техногенной нагрузкой. Выявленные ореолы интегрального воздействия иркутского алюминиевого завода, автотранспорта и теплоэнергетического комплекса.

Определено соотношение природных и техногенных минеральных фаз, позволяющее идентифицировать источники загрязнения.

Минеральные фазы в аэрозолях природного происхождения представлены кварцем, каолинитом, полевыми шпатами, слюдами. В меньших количествах присутствуют гиббсит, гематит, смешаннослойные алюмосиликаты, карбонаты. В ряде проб обнаружены доломит и кальцит. Муллит, магнетит, аморфный кварц, анкерит, оксиды кальция и магния – индикаторы газопылевых выбросов теплоэнергетики. Выбросы алюминиевых заводов представлены самородным алюминием  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, флюоритом, фторидом алюминия. Токсичные элементы (As, Cd, F, Al) существуют в виде примесей в основных минеральных фазах, либо в виде самородных фаз и окислов.

Содержание таких элементов, как Na, Be, As, в снеговой воде и твердом осадке показывает, что их поведение в окружающей среде имеет существенные отличия, связанные с особенностями источников этих элементов. В сравнении с другими источниками, такими как Ново-Иркутская ТЭЦ и котельные, с выбросами алюминиевого завода они поступают в легкорастворимых формах (в основном хлориды и фториды).

Величина суммарного показателя загрязнения Шелеховского промышленного района соответствует умеренно опасному уровню (см.таблица 5). Исследо-

вание состава снежного покрова показывает, что основным источником Al, As, Ni, F являются алюминиевый завод, Si, Fe, Mn, В – теплоэнергетический комплекс, V, Zn, Cd, Pb – автотранспорт, Ca, Cr, Mn, Co, Cu, C, S – дорожное и жилищное строительство, высокое содержание Hg связано с бытовым загрязнением.

Таблица 6 – Коэффициенты концентрации *КК* основных элементов в техногенно-нагруженных зонах

Среда	Коэффициенты концентрации – <i>КК</i>
Снег (твердый осадок)	В (12), Pb (10), F (8), As (7), Zn (6), Cr(4), Cu (3), Mn(4), Ni (3), Be(3), Cd(6), Ba(3), Fe (2), Al (2), Si(2)
Вода	F (21), Al (20), В (12), Li (10), Mn (10), Na (10), Zn (10), As (8), Ni (7), Cu (7), Cr (6), Pb (5), Fe (4), Ba (2)

**Примечание.** Элементы в таблице перечислены в порядке убывания *КК*.

## ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ, ФОРМИРУЮЩИХСЯ В ЗОНЕ ВЛИЯНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ ПРОИЗВОДСТВ

### 4.1. Физико-химическое моделирование растворения твердых аэрозолей в снеговой воде

Большая часть фторидов в выбросах алюминиевых производств поступает в атмосферу в виде фтористого водорода четырехфтористого кремния и твердых фаз, в первую очередь флюорита. Поэтому главная задача настоящего исследования определение форм существования поллютантов в компонентах окружающей среды с целью определения действительной опасности загрязнения окружающей среды. Требуется с помощью физико-химических моделей спрогнозировать процессы преобразования твердого осадка снега и изменения состава снеговых вод, чтобы установить возможные зоны их концентрирования и формы, в которых будут накапливаться токсичные элементы.

Результаты мониторинга состава снежного покрова г. Шелехова, выполненные в 2013–2015 годах, сопоставлены с данными фонового участка. Установлено, что среднее содержание растворимых соединений фтора в талой воде промышленной зоны составило 3,13 мг/л, что в 3 раза превышало значение локального фона и почти в 7 раз фон Восточной Сибири в целом. Однако в газопылевых выбросах присутствует не только фтор, в высоких концентрациях обнаружены бериллий, никель и литий. Основным источником бериллия считается флюорит, используемый в производстве, и глинозем, поставляемый из Урала и Австралии и . Коксовые пеки, поступающие из Караганды, загрязнены цинком и свинцом. При электролитическом способе получения алюминия кроме фтористого водорода в выбросах присутствуют газообразные ( $\text{SiF}_4$ ,  $\text{NaF}$ ) и конденсированные фазы, например криолит, хиолит, трифторид алюминия.

Исследование геохимических процессов методами равновесной термодинамики позволяет определить главное направление преобразований, происходящих в результате взаимодействия газопылевых выбросов и атмосферных осадков. Основные принципы физико-химического моделирования методом минимизации



свободной энергии Гиббса подробно описаны в работах (Карпов и др., 2000; Карпов и др., 2001). В них показано, что с учетом метастабильных и локально-временных равновесий можно построить физико-химическую модель, адекватно отображающую состояние природных систем, несмотря на то, что полное равновесие в них не достигается.

Снег – удобный природный объект для изучения закономерностей формирования состава природных вод под воздействием атмосферных аэрозолей. Поскольку кристаллики льда, из которых формируются снежинки, практически не содержат примесей, геохимическая специфика снега определяется пылеаэрозольной нагрузкой, сложившейся в данном районе.

Составы снеговых вод и твердого осадка, использованные в расчетах, приведены в приложениях А и Б. Выбраны пробы, характеризующие геохимические особенности пылеаэрозолей техногенно-нагруженных и фоновых участков Иркутско-Шелеховского промышленного района. Физико-химическая модель включает 31 независимый компонент: C, Cd, Cl, N, S, Sc, As, Hg, Li, Sb, Sn, Sr, B, Be, Ca, Cr, F, Ni, P, Pb, Rb, Al, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Si, V, Zn, H, O, e ( $e$  – электрон) и 850 зависимых компонентов (включая газы, водный раствор и твердые фазы). Термодинамические свойства растворенных веществ взяты из (Sverjensky et al., 1997; Shock et al., 1989, 1997), твердых фаз из (Helgeson et al., 1978; Robie, Hemingway, 1995; Holland, Powell, 1998; Yokokawa, 1988; Дорогокупец, Карпов, 1984), газов (Reid et al., 1977; Yokokawa, 1988), льда (Mercury et al., 2001).

Исследовалось взаимодействие талой воды с твердым осадком снега. Определялись формы существования химических элементов в водном растворе и минеральный состав равновесных с ним твердых фаз. Критерием адекватности модели является соответствие результатов расчетов химико-аналитическим данным. В первую очередь это общая минерализация, pH, Eh и содержание макрокомпонентов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  и т.д.). Следует учитывать, что щелочность и окислительно-восстановительный потенциал обычно измеряются *in situ*, в то время как содержание  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HNO}_3^0$  и  $\text{NO}_3^-$  зависит от особенностей подготовки, времени хранения проб. Поэтому расчет компонентного состава выполняется с ограничениями на содержание ионов  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{NO}_3^-$  с целью достижения точного соответствия расчетных гидрохимических параметров аналитическим.

Однако строгие ограничения на содержание метастабильных компонентов не всегда позволяют получить решение с удовлетворительной точностью. В некоторых пробах разница во времени определения рН, Eh и содержания ионов  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{NO}_3^-$  велика. В таких случаях подбирается содержание метастабильных компонентов ( $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{NO}_3^-$ ), позволяющее получить рН, соответствующее начальному составу снеговой воды. Это приводит к незначительным расхождениям в значениях общей минерализации, так как при гидрохимическом анализе она рассчитывается как сумма, и если какой-то компонент не определялся, то минерализация не соответствует действительному составу пробы. В физико-химической модели, напротив, определяется содержание всех вероятных форм существования элементов, включенных в модель, и только затем по их содержанию определяется минерализация. Эти данные при условии верно заданных параметров состояния системы «снег – аэрозоли – атмосфера» более точны.

Высокая степень внутренней согласованности физико-химических параметров раствора позволяет рассматривать термодинамическую модель как способ определения форм существования элементов, как в растворе, так и твердых фазах. Обычно расчетное содержание в растворе таких элементов как Al, Mn, Fe меньше, чем аналитически определенное, поскольку рассматривается полное равновесие, которое в короткоживущих системах, таких как талая вода, не достигается. Тем не менее, если время существования снеговой воды достаточно велико, то образуются гидроокислы железа, алюминия и марганца, растворимость этих элементов достигает равновесной.

Кроме определения компонентного состава снеговых вод, проб отобранных в районах с существенно различающейся пылеаэрозольной нагрузкой, моделировалось преобразование твердого осадка снега и талых вод. Изменение соотношения вода – твердый осадок позволяет исследовать основные закономерности перераспределения элементов, поступающих в окружающую среду, как с талой водой, так и с твердыми аэрозолями. На фоновых участках в среднем соотношение не превышает 0,02 г, а в зоне промышленных производств 0,3–0,6 г на 1 кг  $\text{H}_2\text{O}$ . Это позволило подобрать для района исследований сценарий взаимодействия твердый осадок снега – раствор, описывающий изменение соотношения реальной

пылевой нагрузки и количества влаги. Масса твердого осадка снега ( $n$ , грамм), вступившего во взаимодействие, изменялась по экспоненциальной шкале от  $n \cdot 10^{-7}$  (менее микрограмма), до  $n$  всего количества пыли, поступившего на данную территорию (в пересчете на 1 кг  $H_2O$  снеговой воды).

Еще одной важной особенностью физико-химического моделирования данной системы «твердый осадок – снеговая вода» является то обстоятельство, что в расчетах учитывается только растворимое органическое вещество. Это ограничение введено по следующим причинам. Во-первых, в твердых частицах газопылевых выбросов, как алюминиевого завода, так и теплоэнергетических комплексов органическое вещество практически полностью отсутствует. Это строгое условие технологических процессов, как сжигания угля, так и электролитического получения алюминия. В противном случае ни процесс горения угля (или других органических топлив), ни процесс восстановления алюминия не возможен. Незначительное количество твердого углерода (сажи), существование которого все же возможно в газопылевых выбросах, в водных растворах совершенно инертно (если рН не достигает 10–11). Во-вторых, данные, представленные как в отечественной, так и зарубежной научной литературе, свидетельствуют, что в выбросах названных производств содержание органических веществ незначительно. И, в-третьих, органика, обнаруживаемая в твердом осадке снега, имеет чаще всего растительное происхождение, следовательно, тоже слаборастворима.

Из массива обработанных данных снегогеохимической съемки Иркутско-Шелеховского промышленного района выделены зоны (глава 3), характеризующие геохимические особенности окружающей среды вблизи алюминиевого производства (пробы 32, 35), пригородных районов Иркутска и Шелехова (пробы 29, 17), сельхозугодий в пойме р. Иркут (пробы 1, 3, 11) и фонового района (пробы 16).

По классификации О.А. Алекина (1953), снеговые воды фоновых участков относятся к гидрокарбонатному классу группы кальция, с минерализацией 12–17 мг/л. Среди основных ионов преобладают Са, Na, Mg и  $SO_4$ . Содержание микроэлементов не превышает значения фона (приложение В), основные минеральные фазы – кварц, полевые шпаты, глинистые минералы, гидроокислы.

## 4.2. Сопоставление составов атмосферных осадков фоновых и техногенно-нагруженных участков

(29) – проба отобрана в пригородной зоне г. Шелехова. Состав снеговых вод моделировался в открытых по отношению к атмосфере условиях. Это необходимо, когда исследуется преобразование твердого осадка, не растворившегося при лабораторном таянии снега. Поскольку талые воды сами по себе источник новообразования твердых фаз, на первом этапе состав раствора рассчитывался без взаимодействия с твердым осадком. Рассчитанный состав хорошо соответствует аналитическим данным, что позволяет получить дополнительные сведения о свойствах талых вод. Минерализация модельного раствора (22,6 мг/л.) несколько ниже аналитического (28,6 мг/л.). Как описано выше, для того, чтобы получить величины рН, равные лабораторным, ограничения на содержание  $\text{HCO}_3^-$  задаются меньше аналитических, тогда минерализация и растворимости всех элементов точно соответствуют химико-аналитическим данным (рисунок 20).

В результате моделирования установлено, что в снеговых водах, являющихся сильно разбавленными растворами, элементы находятся в виде свободных ионов. Большинство металлов существуют в виде обычных катионов ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , и др.). Типичные анионы представлены  $\text{BO}_2^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{HSiO}_3^-$ . Мышьяк образуют такие комплексы как  $\text{HAsO}_2^0$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_3^0$ . С увеличением количества осадка, вступающего во взаимодействие, содержание основных ионов возрастает в такой последовательности:  $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cl}^- \rightarrow \text{F}^- \rightarrow \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$  (рисунок 21). Наряду с основными ионными формами образуются комплексные соединения, в том числе и токсичных элементов. Так, в снеговой воде в значимых количествах присутствуют  $\text{Be}(\text{OH})^+$ ,  $\text{NiF}^+$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})^+$ ,  $\text{PbCl}^+$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})^+$ ,  $\text{PbF}^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})^+$ ,  $\text{ZnF}^+$ ,  $\text{CuF}^+$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})^+$ ,  $\text{MnCl}^+$ ,  $\text{MnF}^+$ ,  $\text{MnSO}_4^0$ ,  $\text{CdCl}^+$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})^+$ . Алюминий и железо существуют не как простые катионы, а в виде  $\text{AlF}^{2+}$ ,  $\text{AlF}_2^+$ ,  $\text{AlF}_3^0$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ . Закономерно, что растворимость этих элементов в условиях фторидного загрязнения возрастает.

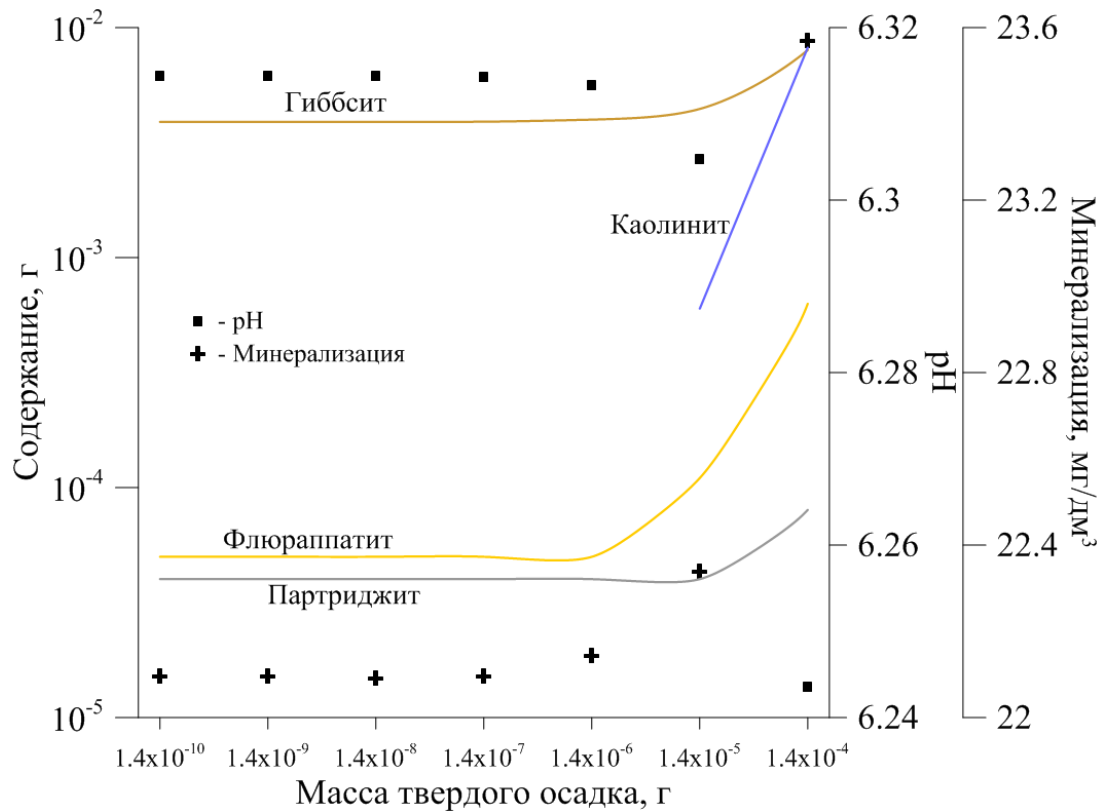


Рисунок 20 – Образование аутигенных минеральных фаз при взаимодействии твердого осадка снега со снеговыми водами (проба 29)

На начальных стадиях взаимодействия твердого осадка и снеговой воды образуются гиббсит, партриджит и флюорапатит. На завершающем этапе образуется каолинит. Увеличение количества осадка вступившего во взаимодействие приводит к тому, что раствор становится более кислым, содержание Ni, Al, Mn, Si и большинства других компонентов возрастает (см. рисунок 20, 21). Содержание калия, натрия, кальция остается неизменным, и только количество As и Cr снижается, так как образуются твердые фазы. Следовательно, твердый осадок снега, накопленный в данном районе, будет частично растворяться, но алюмосиликаты, флюорапатит, партриджит, кассерит будут накапливаться в почвах фонового участка.

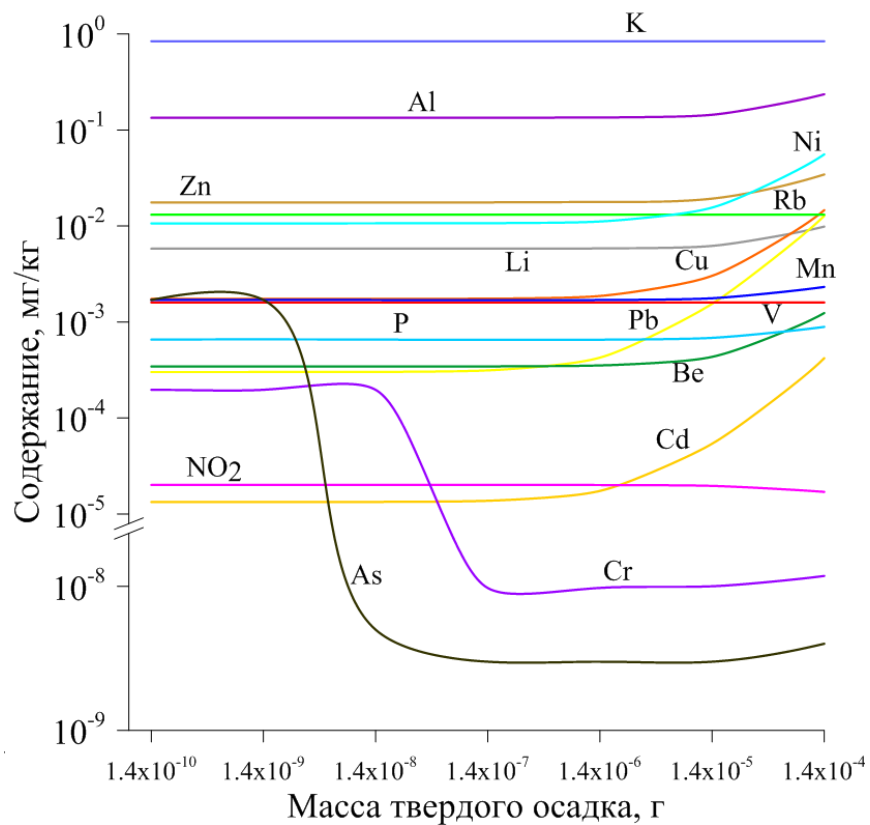
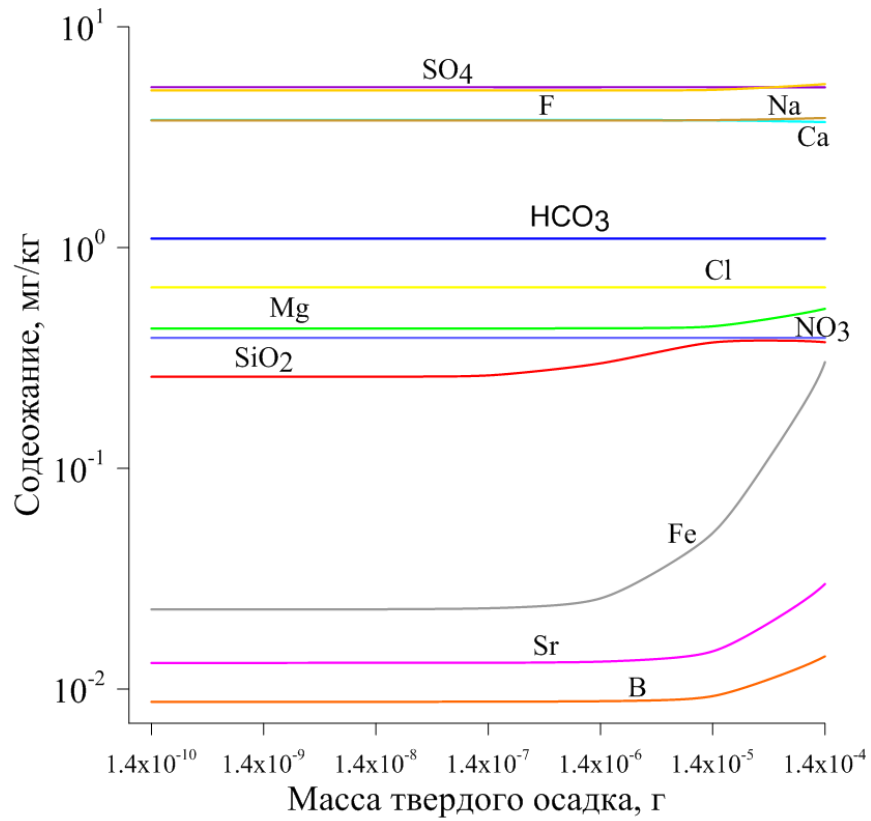


Рисунок 21 – Изменение растворимости основных компонентов газопылевых выбросов в процессе взаимодействия твердый осадок – снеговая вода (проба 29)

**(3)** – проба отобрана в пригородной зоне г. Иркутска с низкой антропогенной нагрузкой. Как и на фоновых территориях, расчет выполнялся с ограничениями на  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{NO}_3^-$ , поэтому значения рН ниже, чем определенные потенциометрическим методом. Состав снеговой воды в условиях полного равновесия соответствует аналитически определенному. Содержание Al, Mn, P, As незначительно меньше. Это отличие объясняется тем, что в естественных условиях, когда снеговая вода приходит в равновесие с атмосферой, в микро-количествах образуются флюорапатит, каолинит, партриджит, гидроксид меди и оксид мышьяка (рисунок 22).

Увеличение количества твердого осадка, взаимодействующего со снеговой водой, приводит к тому, что рН становится слабощелочным, содержание Sn, P, Al, Mn, Ni, Cu, As в растворе снижается за счет образования твердых фаз. Количество кремнезема достигает 4 мг/кг  $\text{H}_2\text{O}$ , поэтому вместо обычного в этих условиях гиббсита образуется каолинит. По мере увеличения минерализации образуются флюорапатит,  $\text{Be}(\text{OH})_2$ , смешанно-слоистые алюмосиликаты,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , никельсодержащий тальк,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ . На завершающих этапах, когда рН достигает 8,1–8,2, образуются гаусманит,  $\text{PbO}_2$ , касситерит, стронцианит,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ , карбонаты.

Таким образом, физико-химическое моделирование позволило предсказать особенности преобразования пылеаэрозолей в условиях слабого техногенного воздействия. Содержание в снеговых водах Cd, Pb, Li, B, Mg, Ca, Fe со временем будет существенно превышать фоновые концентрации, что приводит к выносу этих элементов из почв. Однако, Ni, Sn, Be, Mn, F за счет образования минеральных фаз будут накапливаться в почвах (см. рисунок 22, 23).

**(32)** – проба, отобрана на территории алюминиевого завода. Снеговая вода отличается высокой минерализацией – 75 мг/л, содержание фтора достигает в ней 21,9, а алюминия 12,0 мг/л. Количество Na и K превышают средние концентрации по Шелеховскому промышленному району. Основной источник этих элементов газопылевые выбросы алюминиевого завода, поэтому в твердом осадке и в снеговой воде основные компоненты – это алюминий, фтор, натрий, калий, кальций. Содержание кремния не значительно ( $\text{SiO}_2 < 10\%$ ), в то время как алюминия достигает 50%. Количество твердого осадка не превышает  $0,01 \text{ г/дм}^3$ , поэтому в процессе взаимодейст-

вия твердых аэрозолей со снеговой водой существенного увеличения минерализации не происходит, а щелочность среды остается неизменной (рисунок 24).

На первых стадиях взаимодействия твердого осадка со снеговой водой формируются партриджит,  $As_2O_5$ ,  $CrO_2$ , гиббсит,  $CaF_2$ , флюорапатит, каолинит, на завершающих  $Ni$ -амезит,  $Cu(OH)_2$ , касситерит. Вследствие минералогеохимической специфики газопылевых выбросов в водном растворе накапливаются Fe, Cu, Pb, Cd, Be, Zn, Mn, Mg, содержание F, Al, Ca, Na, Si, Cl остается практически неизменными, а Cг снижается. В виде минеральных фаз – окислов, гидроокислов, алюмосиликатов и фосфатов в почве накапливаются кремний, алюминий, кальций, мышьяк, частично хром и марганец (рисунок 25). Таким образом, преобразование аэрозолей в процессе их растворения в зоне непосредственного воздействия отличается от процессов, протекающих на территориях, удаленных от алюминиевого завода. Прежде всего, это проявляется в том, что здесь токсичные элементы накапливаются в водном растворе.

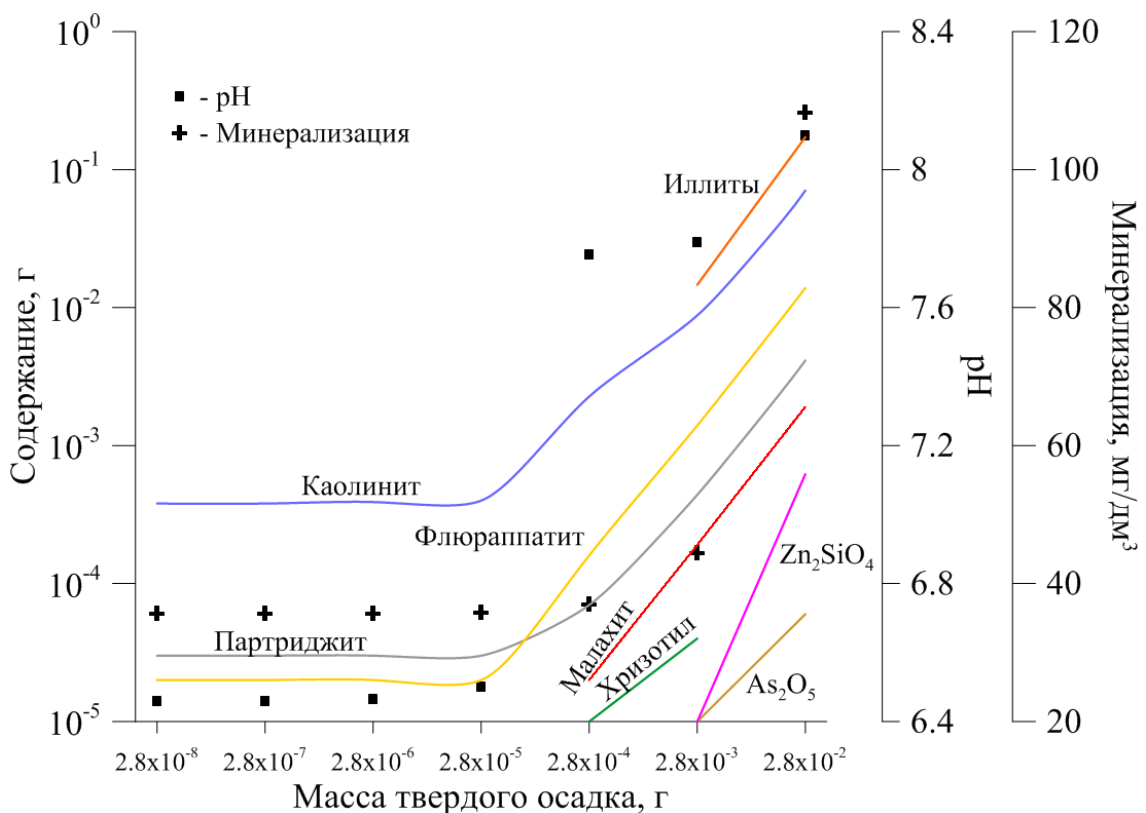


Рисунок 22 – Образование аутигенных минеральных фаз при взаимодействии твердого осадка снега со снеговыми водами (проба 3)



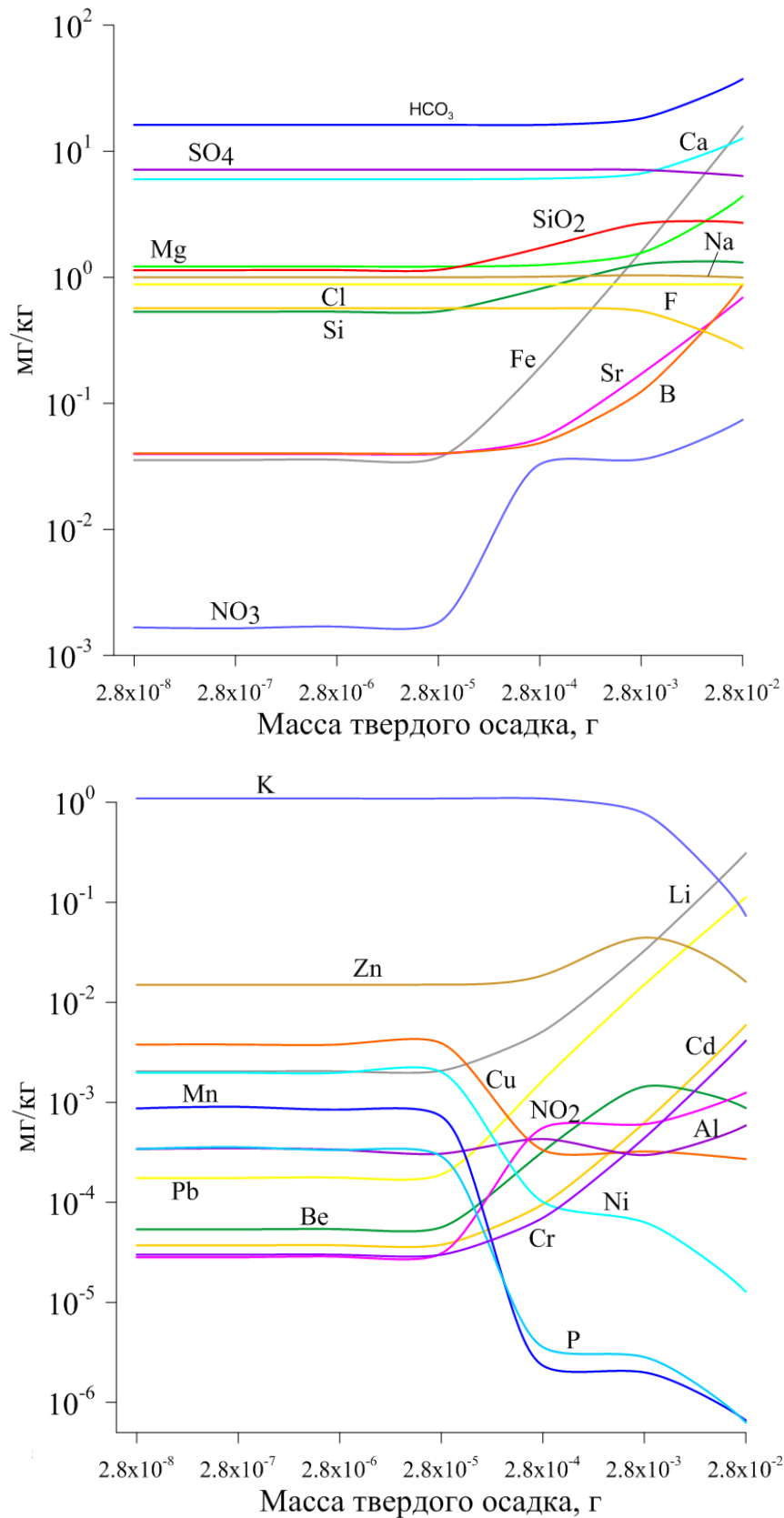


Рисунок 23 – Изменение растворимости основных компонентов газопылевых выбросов в процессе взаимодействия твердый осадок – снеговая вода (проба 3)

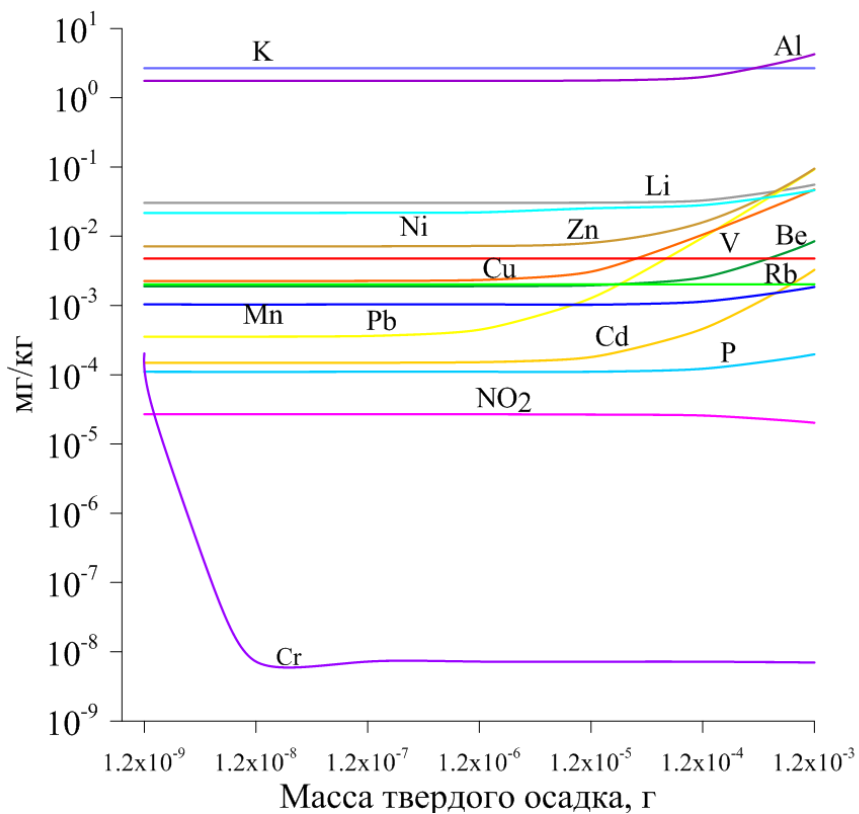
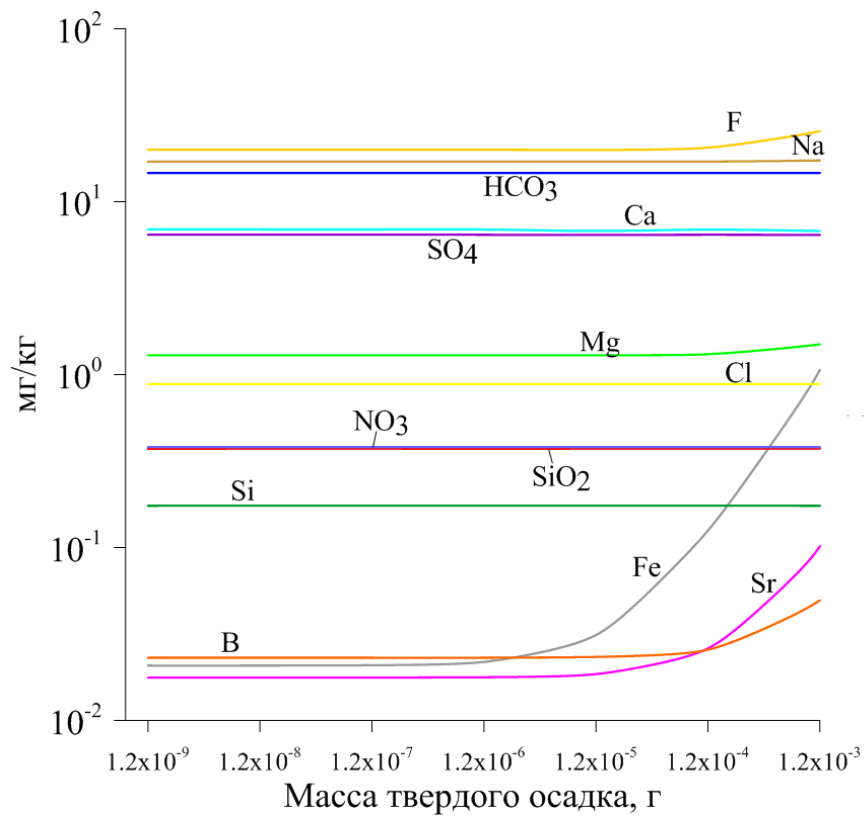


Рисунок 24 – Изменение растворимости основных компонентов газопылевых выбросов в процессе взаимодействия твердый осадок – снеговая вода (проба 32)

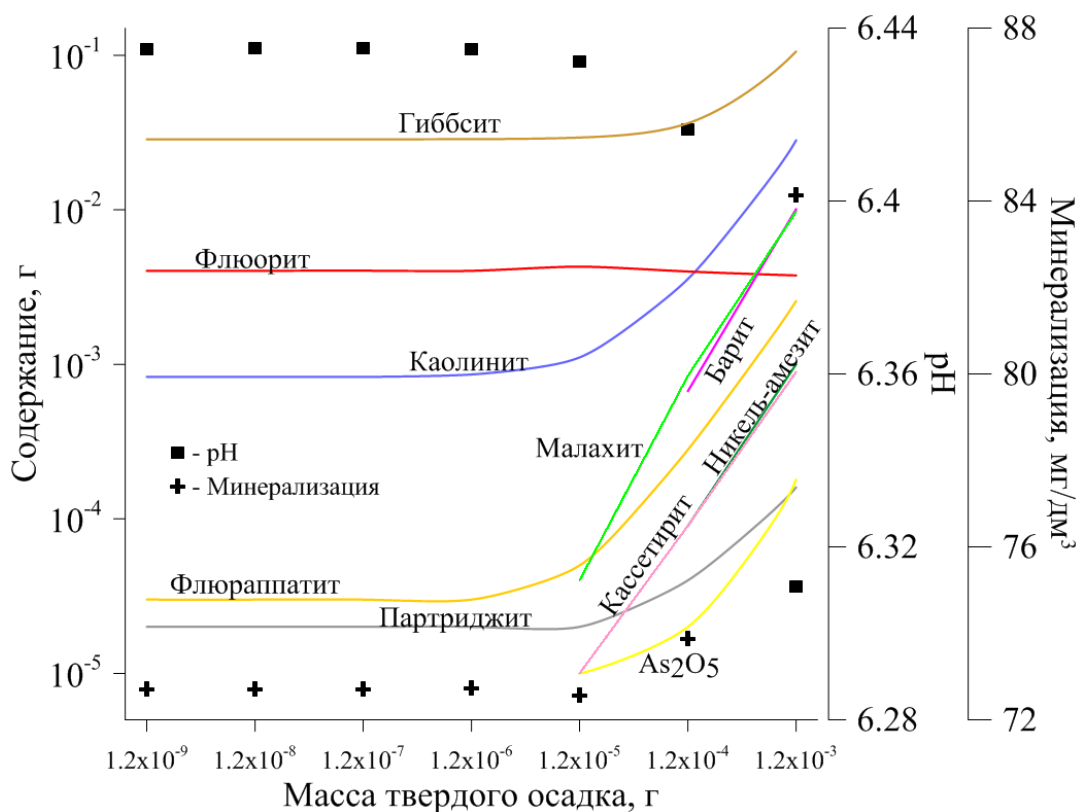


Рисунок 25 – Образование аутигенных минеральных фаз при взаимодействии твердого осадка снега со снеговыми водами (проба 32)

(1) – проба снега, отобранная в пригородной зоне г. Иркутска, характеризуется высокой пылевой нагрузкой. В твердом осадке преобладают Si, Al, Mg, Ca, Fe, Li, Sr, B, Mn, Be, Sn, Cu, Zn, Cd, а в снеговой воде Hg, B, Si, K, Sn, Cl, Na, Cl, Mg. Это доказывает, что на территориях, подверженных воздействию жилых районов, преобладают аэрозоли терригенного происхождения, представленные кварцем, глинистыми минералами, карбонатами, окислами и гидроокислами. Накопление  $BaSO_4$ ,  $PbO_2$ ,  $PbCrO_4$ , касситерита, стронцианита,  $Zn_2SiO_4$  обусловлено строительными работами, действием автотранспорта и сжиганием органического топлива (рисунок 26, 27). Таким образом, как минералогическая, так и геохимическая специфика районов с различными типами аэрозольной нагрузки существенно различаются. Несмотря на высокую запыленность, пригородные районы не относятся к зонам с опасным уровнем загрязнения, так как по химическому составу твердый осадок снега не имеет существенных отличий от продуктов выветривания, поступающих с ветровым разносом. Исключение составляют Zn, Be, Pb, As –

продукты техногенеза. Это согласуется с результатами микронзондового анализа, который свидетельствует, что эти элементы в твердом осадке существуют в виде самородных элементов, окислов и гидроокислов, а в растворе в зависимости от pH в виде обычных катионов или гидроокислов. Преобладающими формами существования свинца, цинка, меди, стронция в растворе в слабокислых и нейтральных условиях (pH = 6,4–7,0) будут  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ , а в щелочных условиях (pH > 8,0)  $Zn(OH)^+$ ,  $Pb(OH)^+$ ,  $CuO^+$ ,  $Sr(CO_3)^0$ . Мышьяк и бериллий на всем интервале представлены  $As(OH)_3^0$ ,  $HAsO_2^0$ ,  $BeOH^+$ ,  $BeO^0$ . С увеличением щелочности среды наиболее стабильными становятся нейтрально заряженные ионы. Это одна из причин увеличения минерализации раствора (рисунок 28, 29).

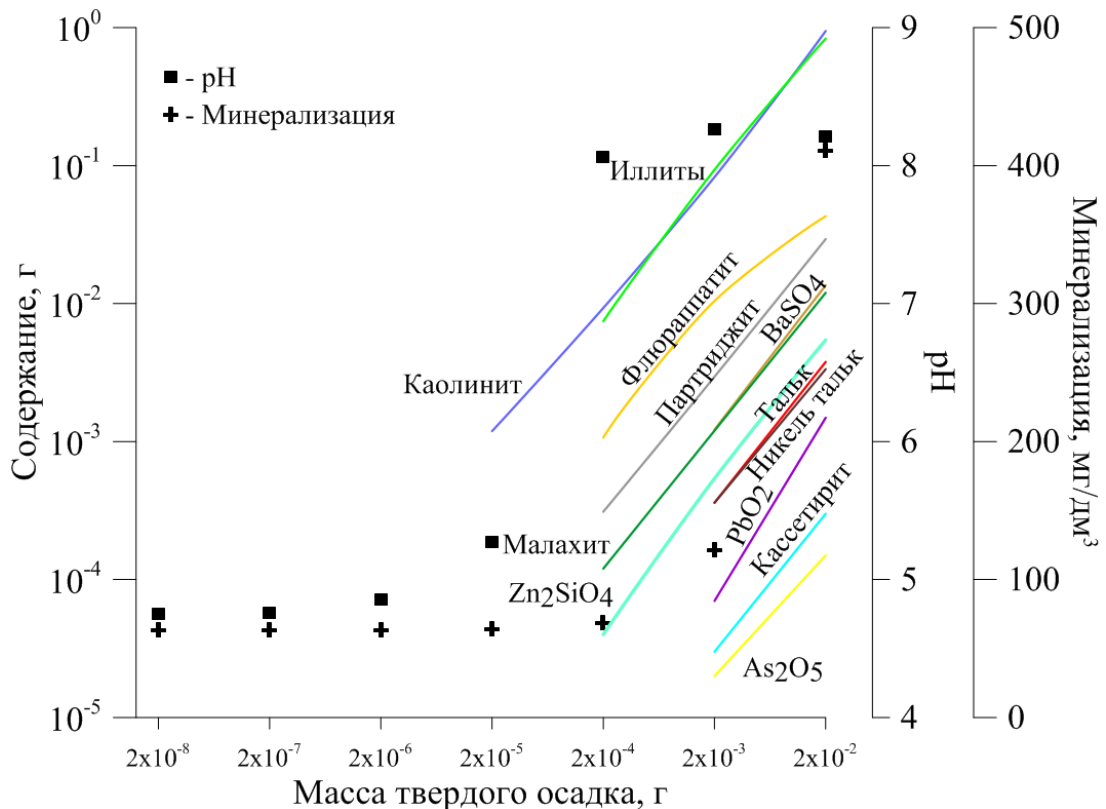


Рисунок 26 – Образование аутигенных минеральных фаз при взаимодействии твердого осадка снега со снеговыми водами (проба 1)

**(16)** – проба, отобранная вблизи песчаного карьера, характеризуется низкой минерализацией ~30 мг/л и большим количеством твердого осадка. Согласно рентгенофазовому анализу в нем присутствуют кварц,  $\gamma-Al_2O_3$ , мусковит, анортит, энстатит, и гидроокислы алюминия железа и магния.

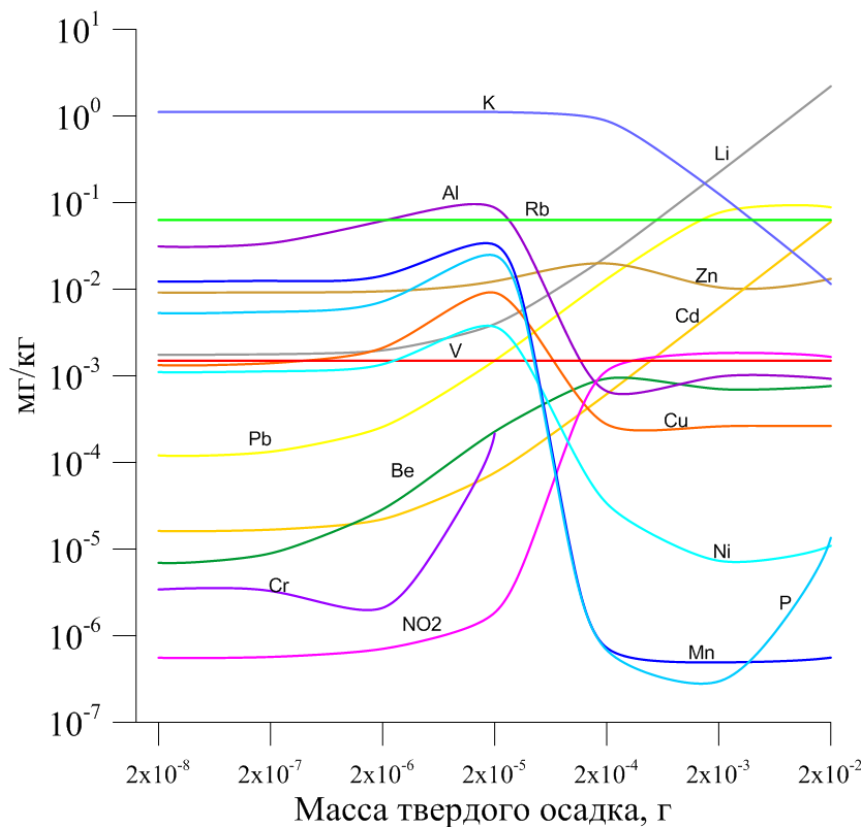
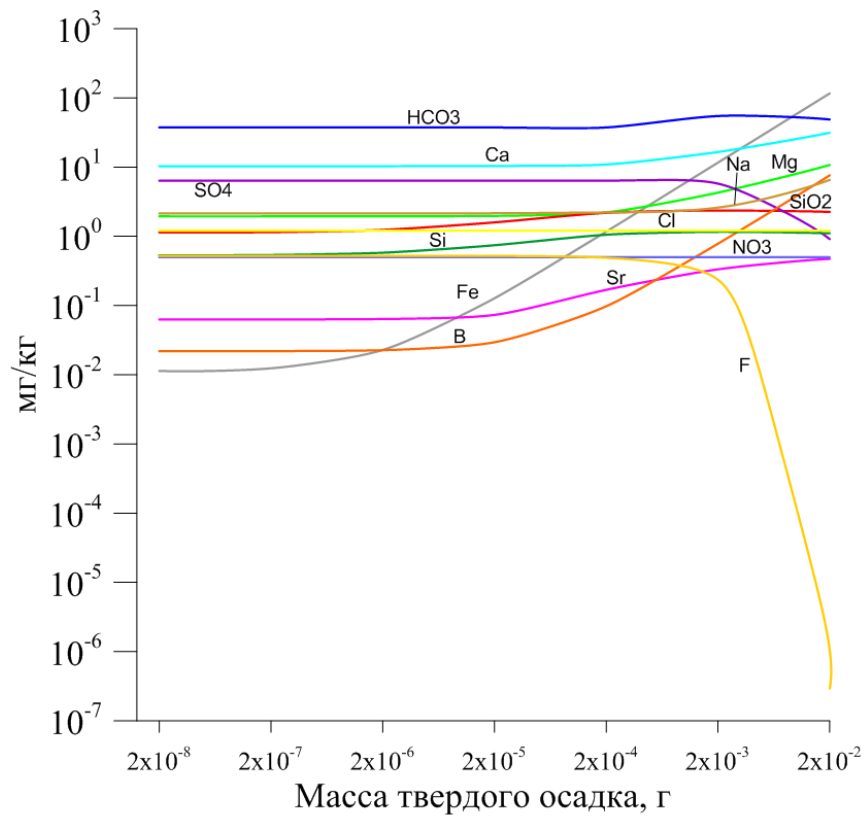


Рисунок 27 – Изменение растворимости основных компонентов газопылевых выбросов в процессе взаимодействия твердый осадок – снеговая вода (проба 1)

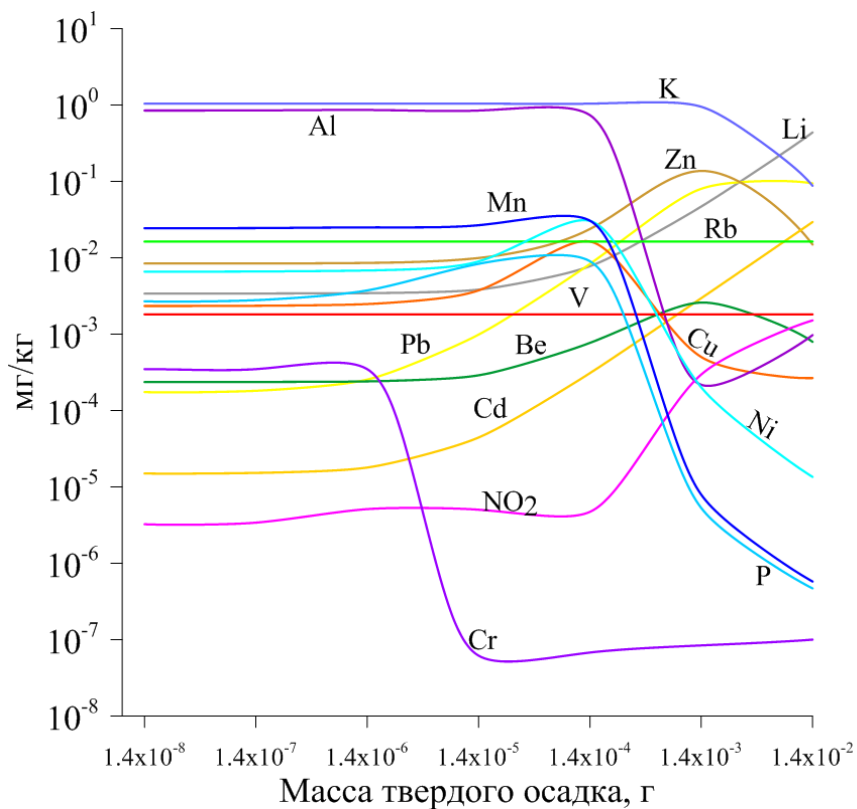
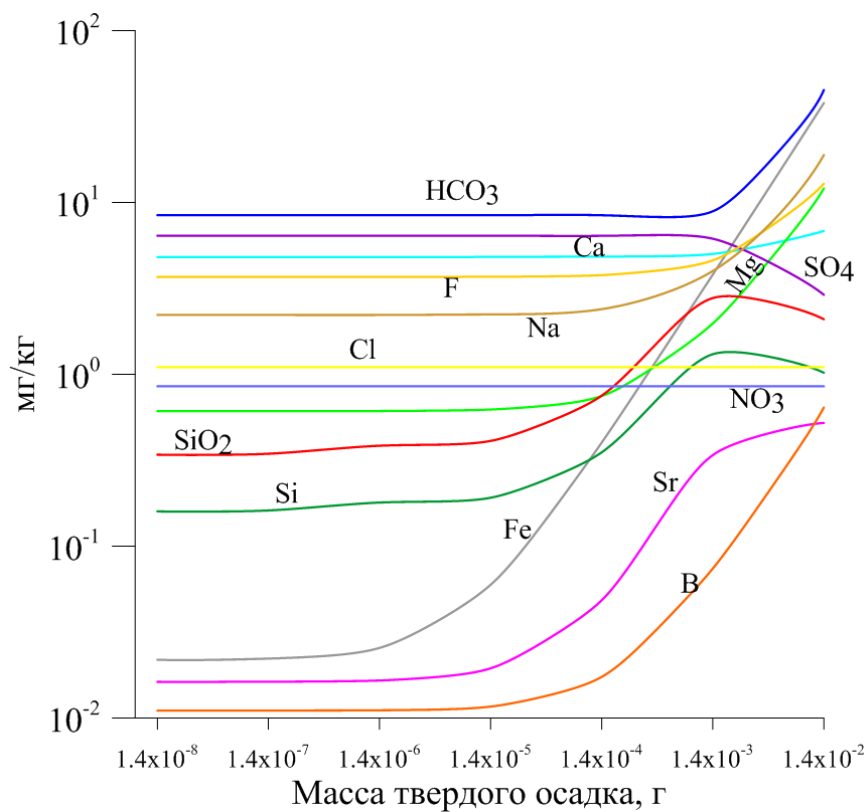


Рисунок 28 – Изменение растворимости основных компонентов газопылевых выбросов в процессе взаимодействия твердый осадок – снеговая вода (проба 16)

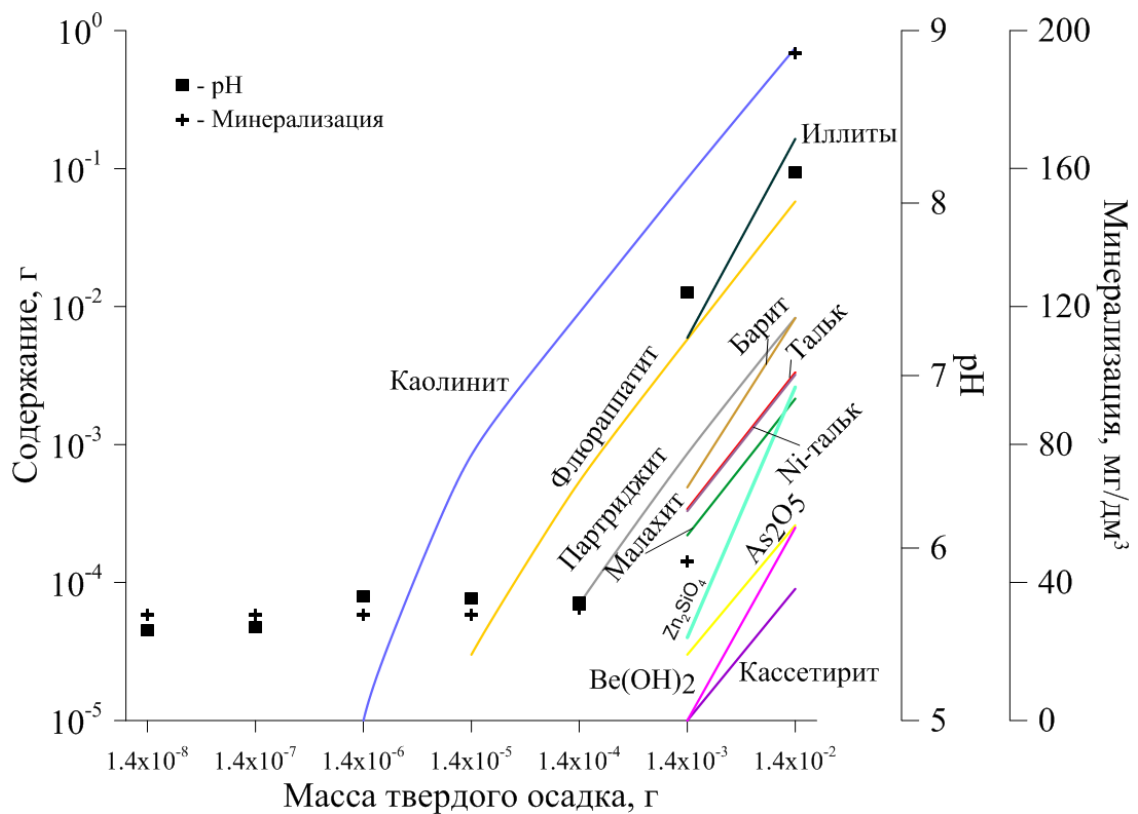


Рисунок 29 – Образование аутигенных минеральных фаз при взаимодействии твердого осадка снега со снеговыми водами (проба 16)

Содержание фтора и алюминия, как в твердом осадке, так и снеговой воде ниже средних величин по промышленному району, но превышает фоновые значения. Это позволяет точно определить границы воздействия алюминиевого завода. Поскольку концентрация F, Be, Cr, As, Ni – элементов-маркеров процесса электролизного получения алюминия в твердом осадке не превышает региональные фоновые значения, а в снеговой воде их содержание выше, то можно предположить, что они поступают в легкорастворимых формах.

Содержание Ca, Na, K, Fe, Mg, Mn в твердом осадке и снеговой воде превышает региональный фон. Основными источниками поступления этих элементов являются автотранспорт и строительные работы. Количество твердого осадка, накопленного снегом, не превышает  $0,13 \text{ г/дм}^3$ , поэтому в процессе его взаимодействия со снеговой водой рост минерализации и pH происходит на завершающих стадиях (см. рисунок 28). На начальном этапе образуется каолинит, флюрапатит, затем  $\text{BaSO}_4$ , на завершающих Ni-амезит,  $\text{Cu(OH)}_2$ , касситерит,

$\text{Be}(\text{OH})_2$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Zn}_2\text{SO}_4$  (см. рисунок 29). В водном растворе накапливаются Fe, Pb, Cd, Be, F, B, Sr, Li, Si, Na, концентрация Al, K, Mn, Cu, Ni, P, S снижается, содержание таких элементов как Zn, V, Cl остаются практически неизменными (см. рисунок 27, 28). Преобразование твердых аэрозолей, накопленных в зоне, где преобладает воздействие жилых массивов, имеет ряд характерных отличий, водный раствор обогащается токсичными элементами Pb, Cd, Zn, F, B, Sr, Li, Si, Na. В почвах в слаборастворимых формах накапливаются олово, мышьяк, барий, бериллий и медь. В снеговой воде с увеличением щелочности основные формы существования элементов в растворе меняются, вместо обычных катионов ( $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) образуются гидроокислы ( $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{HAsO}_2^0$ ,  $\text{BeOH}^+$ ,  $\text{CrOH}^{2+}$ ,  $\text{CuO}^0$ ,  $\text{SnO}^0$ ,  $\text{PbOH}^+$ ,  $\text{ZnOH}^+$ ), общая минерализация возрастает.

(11) – проба отобрана на территории сельхозугодий в пойме р. Иркут, минерализация снеговой воды 24 мг/л, содержание твердого осадка  $\sim 0,32$  г/дм<sup>3</sup>. По результатам рентгенофазового анализа твердый осадок представлен слабо окристаллизованной смесью минеральных веществ (45 %). Обнаружены кварц, альбит, муллит, анкерит, энстатит.

В воде содержание основных элементов газопылевых выбросов – фтора, алюминия, натрия, бериллия, мышьяка, никеля в снеговой воде находится на уровне локального фона, в то время как содержание Cr, Fe, Hg, Si существенно превышает как фоновые, так и средние значения по району (рисунок 30). Твердый осадок характеризуется высоким содержанием Si, Al, Fe, Ca, Cr, Mg, Mn, Cu, Zn, Cd, Sr – элементов летучей золы, образующейся при сжигании бурых углей. Это предположение хорошо согласуется с высоким содержанием муллита и низкой концентрацией фтора в твердом осадке, что свидетельствует о воздействии тепло-энергетического комплекса. Главная причина низкого содержания элементов-маркеров в газопылевых выбросах электролизного получения алюминия – удаленность точки отбора пробы завода.



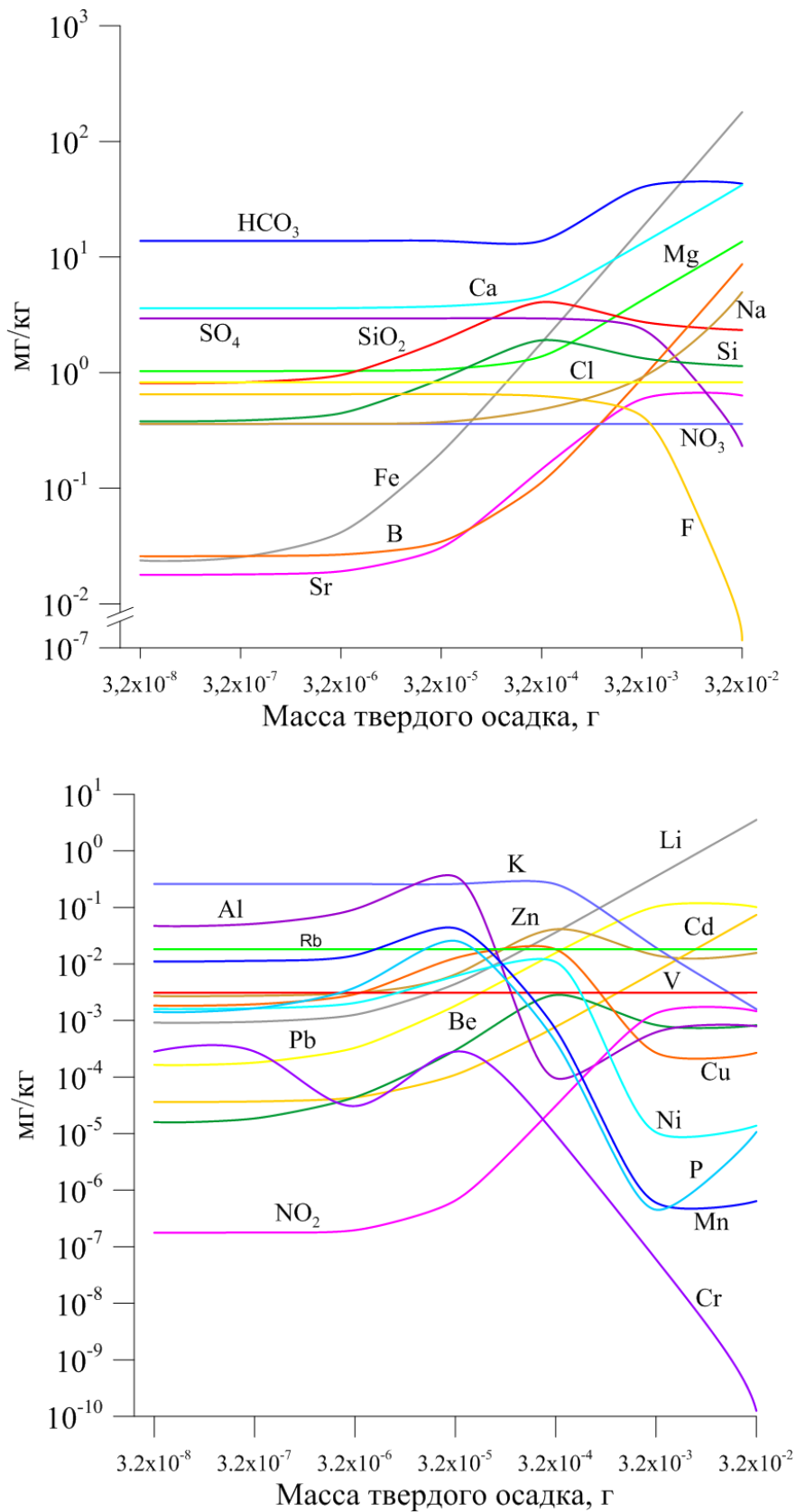


Рисунок 30 – Изменение растворимости основных компонентов газопылевых выбросов в процессе взаимодействия твердый осадок – снеговая вода (проба 11)

Различия химического и компонентного состава пылеаэрозолей определяют особенности перераспределения элементов между водным раствором и твердым осадком, накапливающимся в почвах. Так, в зоне влияния теплоэнергетического комплекса по мере увеличения степени взаимодействия твердого осадка со снеговой водой содержание F, Al, Cu, Mn, Cr, Ni в растворе убывает, в то время как в зоне воздействия алюминиевого завода возрастает. В районе сельхозугодий pH снеговых вод возрастает от 4,2 до 8,2. Состав минеральных фаз изменяется, общая масса новообразованного твердого осадка возрастает (рисунок 31). На ранних стадиях растворения твердого осадка, основными минеральными фазами остаются гипс, флюорит. На завершающих образуются каолинит, иллиты, флюораптит,  $As_2O_5$ ,  $Cu(OH)_2$ , Ni-тальк,  $Be(OH)_2$ ,  $Zn_2SO_4$ ,  $PbO_2$ , кассетерит.

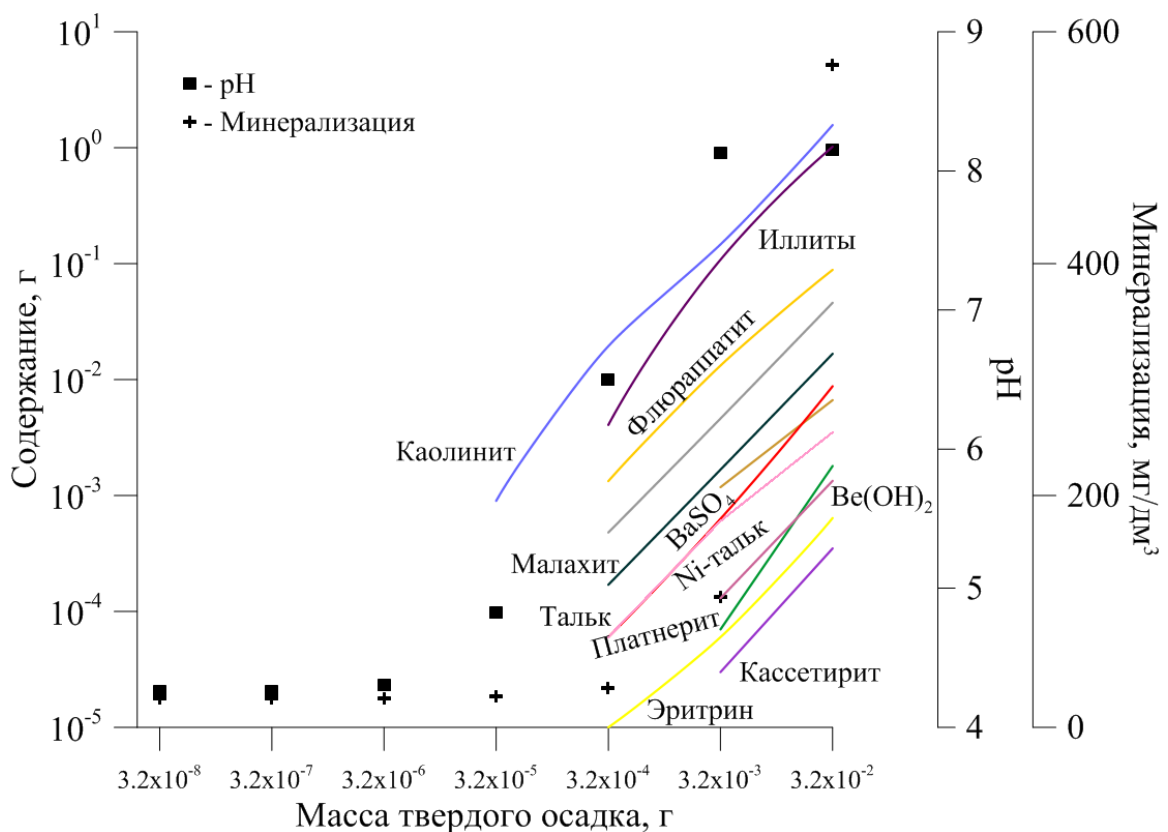


Рисунок 31 – Образование аутигенных минеральных фаз при взаимодействии твердого осадка снега со снеговыми водами (проба 11)

Следует отметить важную особенность преобразования аэрозолей техногенного происхождения. В отличие от природных они не стабильны и после взаи-

модействия с водными растворами преобразуются в более устойчивые в гипергенных условиях фазы. Как показано на рисунке 30, исходные компоненты альбит, муллит, анкерит, энстатит не сохранились. Тем не менее, новообразованные фазы (гиббсит, каолинит, иллиты, флюораптит и др.) не приводят к существенному изменению растворимости большинства элементов (рисунок 29). Только такие элементы как железо, бор, стронций, литий интенсивно переходят в раствор на первых стадиях взаимодействия твердого осадка. Это происходит потому, что соединения, в которых они поступают в атмосферу обладают высокой растворимостью. Для образования более устойчивых фаз минерализация снеговых вод недостаточна. Как показывают результаты физико-химического моделирования на последних (максимальных) стадиях взаимодействия твердый осадок – снеговая вода, когда минерализация существенно возрастает, процесс минералообразования интенсифицируется (рисунок 30). Большинство микроэлементов переходят в твердые фазы, их содержание в растре снижается (рисунок 29, 30).

Отметим, что аэрозоли, формирующиеся в пригородной зоне, имеют характерные особенности, свойственные обжитым территориям. Чаще всего это элементы, которые используются для получения красящих веществ, моющих средств, строительных материалов, осветительных и бытовых приборов. Поэтому водный раствор обогащен токсичными элементами Hg, Mg, Mo, Si, Fe, Cr, B. Преобладают обычные окислы и гидроокислы ( $\text{HAsO}_2^0$ ,  $\text{B(OH)}_3^0$ ,  $\text{BeOH}^+$ ,  $\text{CrOH}^{2+}$ ,  $\text{CuOH}^+$ ,  $\text{ZnOH}^+$ ,  $\text{SnO}^0$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ), а твердый осадок – Al, As, B, Be, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Si, Zn. Однако содержание этих элементов в большинстве случаев незначительно превышает локальный фон, и не представляют серьезной опасности для сельхозугодий. Следовательно, если общая техногенная нагрузка на данную территорию существенно возрастать не будет, то ожидать накопления в почвах и природных водах токсичных элементов на данной территории не следует.

(17) – проба отобрана в точке, равноудаленной от алюминиевого завода, Ново-Иркутской ТЭЦ и источников загрязнения, таких как котельные и цементный завод. Ее физико-химические характеристики позволяют оценить аддитивную техногенную нагрузку на зоны отдыха и жилые массивы. Сравнение с соста-

вом проб, отобранных на фоновых участках, показало, что состояние окружающей среды в пригородных районах в целом благоприятно. Твердые аэрозоли представлены полевыми шпатами, гематитом, каолинитом, мусковитом, карбонатами в основном терригенного происхождения. Снеговые воды имеют слабокислую рН (5,8) и малую минерализацию, что объясняется низкой для данного района пылевой нагрузкой (приложение 1, 2).

Физико-химическая модель показала, что растворение твердого осадка снега приводит к увеличению минерализации снеговой воды (38–41 мг/л), рН становится слабощелочным (8,1). Содержание Ca, Na, F, Zn, Li, Be в водном растворе незначительно возрастает, рост концентрации Si, Pb, Cd, B, Sr, Mg, Fe более заметен. Содержание таких элементов как S, Ca, Cl, Rb, V остается неизменным, а содержание Al, Cu, Ni, Mn, P, Cr, напротив, убывает (рисунок 32). Основные формы существования элементов в растворе – это обычные катионы, окислы и гидроокислы. Изменение состава водного раствора связано с формированием минеральных фаз. На начальных этапах образуются каолинит, гиббсит, флюораптит,  $As_2O_5$ , кассетерит, на завершающих – партриджит, антигорит-хризотил (рисунок 33).

#### **4.3. Сопоставление результатов физико-химического моделирования и данных РФА**

Минералы, обнаруженные в пробах твердого осадка снега методом РФА, дают качественную оценку твердого состава снега. Обычно обнаруживаются соединения с высокой степенью кристалличности. Их количество не превышает 50 % от общего веса твердого осадка. На основании неполного набора минералов удовлетворительно описать химический состав пылеаэрозолей затруднительно. В то время как в физико-химических расчетах химический состав является основой. Допустимое по точности решение возможно только в том случае, если рассматриваются все вероятные фазы, как кристаллические, так и аморфные, для каждого химического элемента. Именно благодаря этому условию в решении, полученном с помощью ФХМ, можно достичь точного соответствия минерального состава химическому за счет использования твердых растворов (таблица 7).

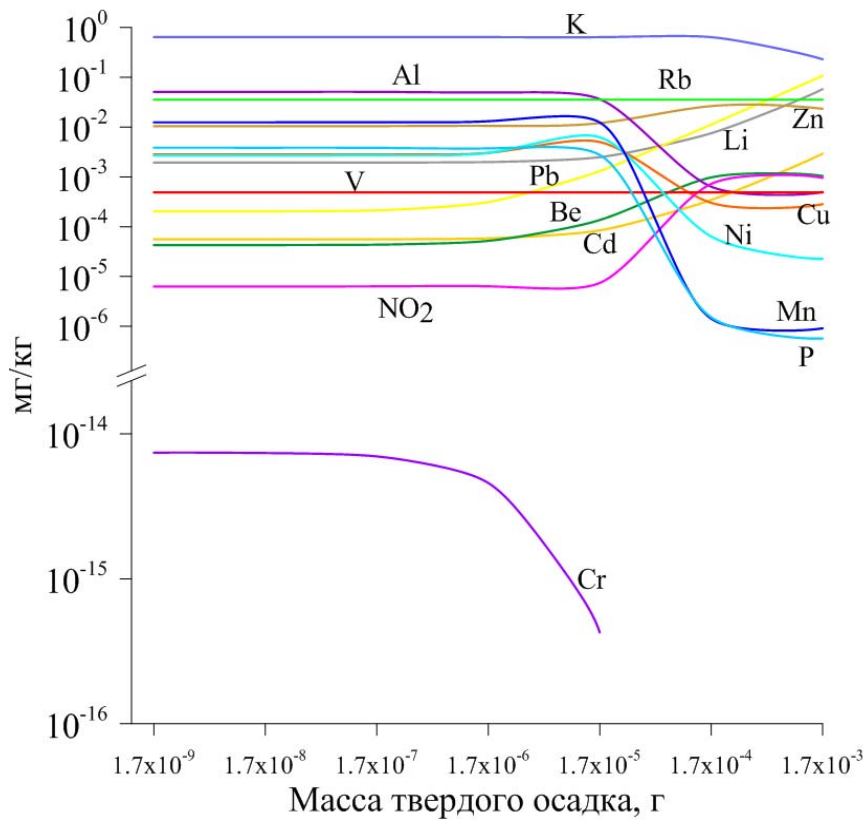
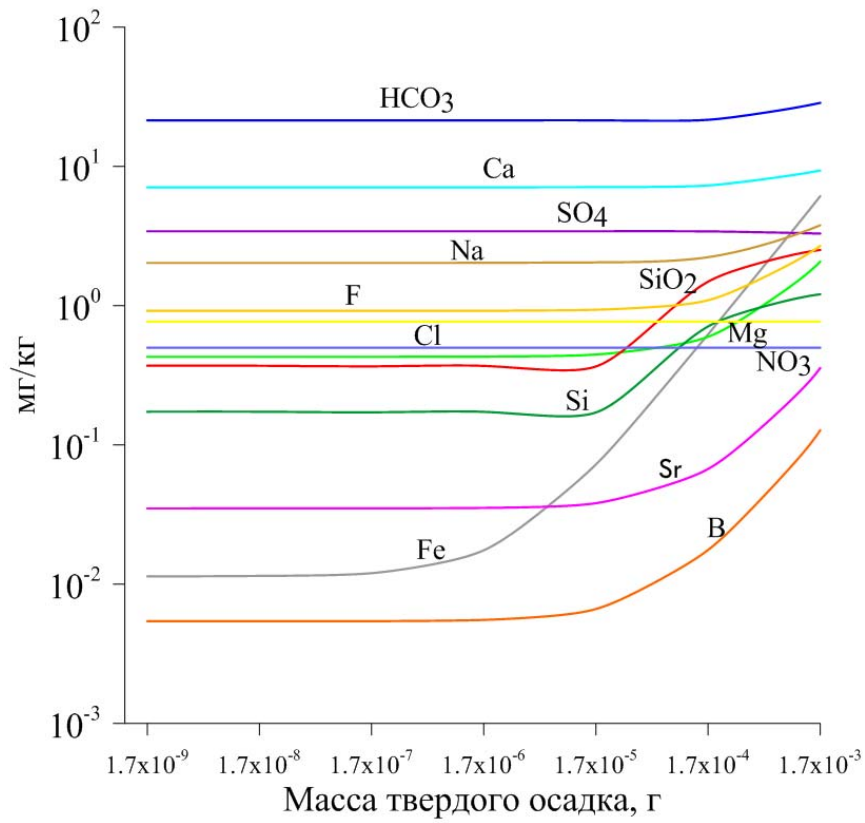


Рисунок 32 – Изменение растворимости основных компонентов газопылевых выбросов в процессе взаимодействия твердый осадок – снеговая вода (проба 17)

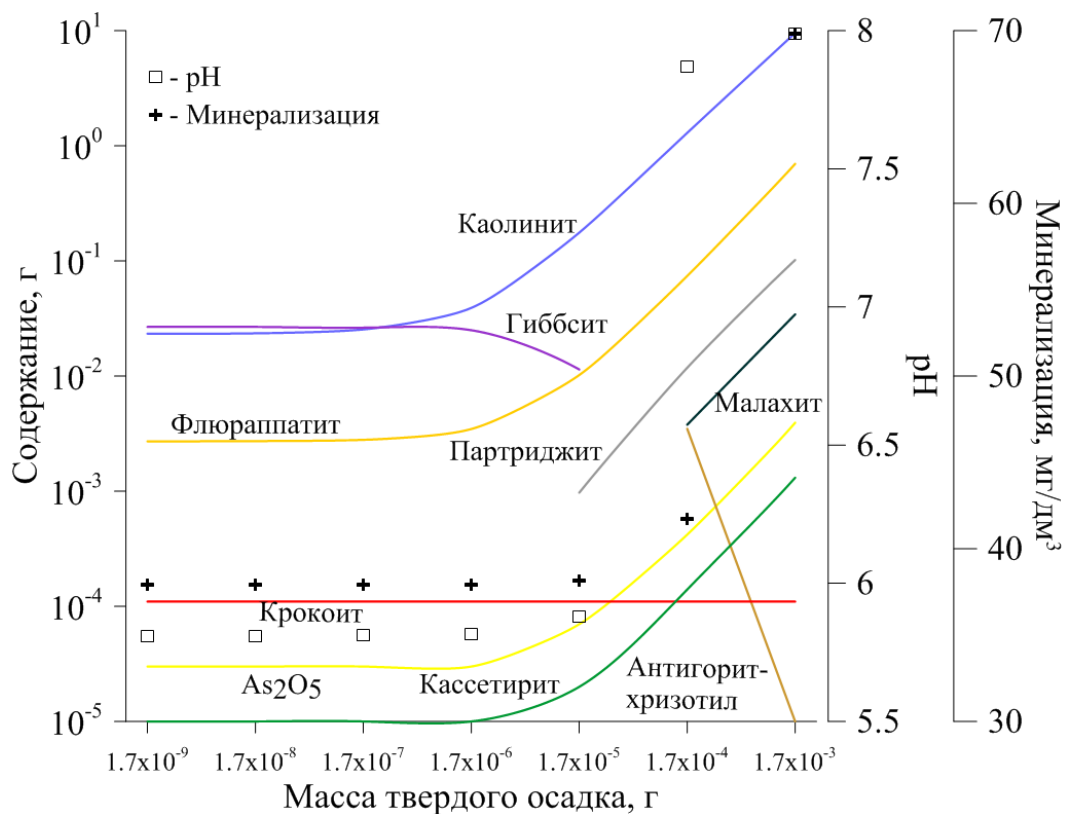


Рисунок 33 – Образование аутигенных минеральных фаз при взаимодействии твердого осадка снега со снеговыми водами (проба 17)

Однако ФХМ, как и любой метод, имеет свои ограничения. Прежде всего, в модели взаимодействия «снеговая вода – твердый осадок» определяется равновесный состав системы в целом. Решающее значение имеет растворимость элементов, а затем по достижении соответствующей концентрации образование равновесных минералов. Поэтому на первых этапах моделирования возникает расхождение в величинах растворимости железа, марганца и алюминия. В ФХМ содержание этих элементов соответствует равновесному составу, образуются гидроксиды:  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_3$ , Методом РФА они не обнаруживаются, так как это продукт преобразования исходного вещества.

В исходном твердом осадке обнаружены муллит магнетит ферроселит и ряд других минералов техногенного происхождения. Казалось бы, они должны присутствовать в термодинамических расчетах. Однако моделируется равновесный процесс растворения твердого осадка снеговой воды при низких температурах  $15\text{--}20\text{ }^\circ\text{C}$ , образование высокотемпературных минералов в этих условиях невозможно.

Таблица 7 – Сравнение минеральных составов твердого осадка снега определенных РФА и рассчитанного метода минимизации свободной энергии

№ Проб	32		29		3		1		11		14	
	РФА	ФХМ	РФА	ФХМ	РФА	ФХМ	РФА	ФХМ	РФА	ФХМ	РФА	ФХМ
Кварц	+		+		+		+		+		+	
Муллит			+		+		+		+			
Корунд	+		+								+	
Альбит			+						+		+	
Магнетит			+		+		+					
Ферросилит					+		+				+	
Гематит			+									
Каолинит			+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Карбонаты			+		+	+	+	+	+	+	+	
Глинистые минералы		+	+		+	+	+	+	+	+	+	+
Гибсит		+	+	+								
Флюорит	+	+		+			+	+		+	+	+
Партриджит		+		+		+		+		+		+
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		+		+		+		+		+		+
Барит						+		+		+		+
Cu(OH) <sub>2</sub>		+				+		+		+		+
PbO <sub>2</sub>						+		+		+		+
Касситерит		+		+		+		+		+		+
Стонцианит						+		+		+		+
Виллемит						+		+		+		+
Гидроксаптит		+		+		+		+		+		+
Be(OH) <sub>2</sub>						+		+		+		+

Для того чтобы исследовать процесс постепенного растворения, используется степень протекания реакции, с помощью которой постепенно увеличивается количество твердого осадка, вступающего во взаимодействие. Масса прореагировавшего осадка может возрастать как по экспоненциальной, так и по линейной или степенной зависимости. Зная общее количество взвеси, поступившей с одним  $\text{дм}^3$  осадков, можно оценить не только количество новообразованных минералов, но и учитывать количество не прореагировавших исходных фаз (муллит, магнетит, полевые шпаты и др.). Поскольку количество вновь образовавшихся минеральных фаз и растворенного вещества известно, в случае точного РФА анализа возможно сведение полного баланса системы: «исходные – новообразованные минералы – растворенное вещество». Такой подход позволяет надежно оценить точность результатов моделирования, но чаще всего РФА не достаточно полно описывает минеральный состав, поэтому в данных расчетах критерием подобия служит состав раствора и растворимость отдельных элементов (см. таблицу 6).

В данной работе моделировался предельный случай, когда большая часть осадка вступила во взаимодействие. Такой сценарий моделирования выбран на основании предшествующих исследований Белозерцевой (2002), Давыдовой и др. (2013), Знаменской (2015), показавших, что до 80 % пылеаэрозолей растворяется в первый год, вступая во взаимодействие с атмосферными осадками почвенными водами.

### **Выводы**

Результаты физико-химического моделирования процессов взаимодействия твердых аэрозолей и снеговых вод показывают, что поступившие с газопылевыми выбросами стронций, фтор, кадмий, свинец постепенно выносятся из почв, а никель, медь, марганец, хром накапливаются в труднорастворимых формах. Основные элементы выбросов алюминиевых производств (F, Al, Be, Na, As), присутствующие в водном растворе и минеральных фазах, не представляют серьезной экологической опасности для территорий, удаленных от завода более чем на 5 километров. Оценка пространственного распределения техногенной нагрузки показа-



ла, что большую опасность представляют выбросы топливно-энергетического комплекса, предприятия стройиндустрии и автотранспорта. Вследствие этого возникли устойчиво существующие локальные специфичные геохимические аномалии, позволившие установить главные источники загрязнения. Это алюминиевый завод, твердые аэрозоли которого отличаются высоким содержанием Al, As, Ni, F, Cd, Be, топливно-энергетический комплекс в сочетании с частным сектором – Si, Al, Fe, Mg, Mn, P, Zn, Cr, Cu, Ca, Sr. Снеговым водам зоны воздействия алюминиевого завода свойственно высокое содержание Na, F, Be, Li, Ni, Al, As, а тепло-энергетический комплекс поставляет в окружающую среду Ca, Cl, Cr, Fe, Si. Загрязнение окружающей среды токсичными элементами в Иркутско-Шелеховском промышленном районе носит локальный характер.

Термодинамические расчеты показали, что в зонах с повышенной техногенной нагрузкой происходит относительный рост содержания ионов в снеговой воде в такой последовательности:  $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cl}^- \rightarrow \text{F}^- \rightarrow \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$ . В значимых количествах образуются  $\text{Be}(\text{OH})^+$ ,  $\text{NiF}^+$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})^+$ ,  $\text{PbCl}^+$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})^+$ ,  $\text{PbF}^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})^+$ ,  $\text{ZnF}^+$ ,  $\text{CuF}^+$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})^+$ ,  $\text{MnCl}^+$ ,  $\text{MnF}^+$ ,  $\text{MnSO}_4^0$ ,  $\text{CdCl}^+$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})^+$ . Алюминий и железо, напротив, существуют в виде  $\text{AlF}^{2+}$ ,  $\text{AlF}_2^+$ ,  $\text{AlF}_3^0$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ , так как растворимость этих элементов в условиях фторидного загрязнения возрастает. В твердом осадке накапливаются новообразованные минеральные фазы: гиббсит, каолинит, манганит и флюорапатит,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , партриджит,  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ , на завершающих Ni-амезит, касситерит. Следовательно, преобразование аэрозолей в зоне непосредственного воздействия алюминиевого завода отличается от процессов, протекающих на фоновых территориях, поскольку здесь основные токсичные элементы накапливаются в водном растворе (Просекин, Филимонова, 2017).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пылеаэрозольное загрязнение Шелеховского промышленного района формирует специфическую литохимическую аномалию, площадью около 16 км<sup>2</sup>. Она представлена ассоциацией элементов, контрастной по отношению к фоновым участкам (КК: В – до 4; F – до 12, As до – 6, Zn – до 4, Cu – до 4, Mn до 4, Ni – до 5, Fe – до 6, Cr – до 4, Al – до 23). Компонентами, накапливающимися в окружающей среде в количествах, превышающих санитарные нормы, являются соединения фтора, алюминия, хрома, марганца, молибдена.

В результате статистической обработки химико-аналитических данных, полученных за три года, рассчитан локальный геохимический фон снегового покрова, на основе которого выявлены зоны с высокой техногенной нагрузкой. Выявленные ореолы являются интегральной характеристикой воздействия алюминиевого завода, автотранспорта и теплоэнергетического комплекса. Главными минеральными фазами во всех отобранных пробах являются алюминий самородный,  $\gamma$ -глинозем, муллит, кварц, плагиоклаз, слюды. В меньших количествах присутствуют каолинит, смешаннослойные алюмосиликаты, карбонаты. В ряде проб обнаружены доломит и кальцит. Токсичные элементы (As, Cd, F, Al) существуют в виде примесей в основных минеральных фазах, либо в виде самородных фаз и окислов.

Разработанная методика ГИС-анализа позволила установить закономерности распределения твердых фаз и растворимых компонентов в снеговом покрове на территории промышленных центров Прибайкалья. Определено соотношение генетически различных типов (петрогенных и техногенных) кристаллических фаз, обнаруженных в воздушных выпадениях. Так муллит, магнетит и аморфизированный кварц являются индикаторами газопылевых выбросов предприятий теплоэнергетики, карбонаты – предприятий химической промышленности; глинозем и различные его модификации, соединения фтора – алюминиевых заводов; для автотранспорта индикаторами являются свинец, цинк, хром. Для природно-технических систем (строительные работы) – кристаллические фазы, соответствующие петрографическому составу разрабатываемых в карьерах пород.

Оценка пространственного распределения техногенной нагрузки показала, что наибольшую опасность представляют выбросы топливно-энергетического комплекса, предприятия стройиндустрии и автотранспорта. Вследствие этого возникли устойчиво существующие локальные специфичные геохимические аномалии, позволившие установить главные источники загрязнения. Это алюминиевый завод, твердые аэрозоли которого отличаются высоким содержанием Al, As, Ni, F, Cd, Be, топливно-энергетический комплекс в сочетании с частным сектором – Si, Al, Fe, Mg, Mn, P, Zn, Cr, Cu, Ca, Sr. Снеговым водам зоны воздействия алюминиевого завода, свойственно высокое содержание Na, F, Be, Li, Ni, Al, As, а тепло-энергетический комплекс поставляет в окружающую среду Ca, Cl, Cr, Fe, Si. Загрязнение окружающей среды токсичными элементами в Иркутско-Шелеховском промышленном районе носит локальный характер.

Полученные данные позволяют выделить в районе исследования две зоны загрязнения природной среды с различным соотношением форм нахождения тяжелых металлов в снеговом покрове. Выявлено наличие и пространственное различие максимумов концентраций токсичных элементов в твердом осадке и растворенной фазе снегового покрова «по факелу» выброса промышленных источников в северо-западном направлении.

С помощью физико-химического моделирования определены формы существования элементов в водном растворе и устойчивость минеральных фаз в процессах их взаимодействия с атмосферными водами и почвенными растворами.

Результаты физико-химического моделирования взаимодействия твердых аэрозолей и талых вод показывают, что поступившие с газопылевыми выбросами стронций, фтор, кадмий, свинец постепенно выносятся из почв, а никель, медь, марганец, хром накапливаются в труднорастворимых формах. Основные элементы выбросов алюминиевых производств (F, Al, Be, Na, As), присутствующие в водном растворе и минеральных фазах, не представляют серьезной экологической проблемы для территорий, удаленных от завода более чем на 5 километров. В зонах с повышенной техногенной нагрузкой содержание ионов в снеговой воде возрастает в следующей последовательности:  $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cl}^- \rightarrow \text{F}^- \rightarrow \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+} \rightarrow$

$\text{Na}^+$ . В значимых количествах присутствуют  $\text{Be}(\text{OH})^+$ ,  $\text{NiF}^+$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})^+$ ,  $\text{PbCl}^+$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})^+$ ,  $\text{PbF}^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})^+$ ,  $\text{ZnF}^+$ ,  $\text{CuF}^+$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})^+$ ,  $\text{MnCl}^+$ ,  $\text{MnF}^+$ ,  $\text{MnSO}_4^0$ ,  $\text{CdCl}^+$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})^+$ . Алюминий и железо существуют в виде  $\text{AlF}^{2+}$ ,  $\text{AlF}_2^+$ ,  $\text{AlF}_3^0$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ , так как растворимость этих элементов в условиях фторидного загрязнения возрастает. В твердом осадке накапливаются новообразованные минеральные фазы гиббсит, каолинит, манганит и флюорапатит,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , партриджит,  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ , флюорапатит, на завершающих – Ni-амезит, касситерит. Следовательно, преобразование аэрозолей в зоне непосредственного воздействия алюминиевого завода отличается от процессов, протекающих на фоновых территориях, поскольку здесь основные токсичные элементы накапливаются в водном растворе.

Твердые аэрозоли на фоновых участках представлены полевыми шпатами, гематитом, каолинитом, мусковитом, карбонатами в основном терригенного происхождения, снеговые воды имеют слабокислую рН (5,8) и малую минерализацию, что объясняется низкой для данного района пылевой нагрузкой (приложение 1, 2) и практически точно соответствует незагрязненным дождевым водам. Преобразование твердого осадка снега незагрязненных территорий приводит к незначительному увеличению минерализации снеговой воды (до 38 мг/л), рН становится слабощелочным (8,0). Содержание Ca, Na, F, Zn, Li, Be, S, Ca, Cl в водном растворе остается постоянным, рост концентрации Si, Mg, Fe, Pb, Cd, B, Sr, незначителен. Основные формы существования элементов в растворе это обычные катионы, окислы и гидроокислы.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

Авченко, О.В., Анализ минеральных парагенезисов метапелитовых гнейсов Охотского гранулитового комплекса методом минимизации термодинамического потенциала Гиббса / О.В. Авченко, К.В. Чудненко, З.Г. Бадрединов, О.И. Шарова // Геология и геофизика. – 2015, – № 8. – С. 1448–1464

Авченко, О.В. Окислительный потенциал и состав метаморфогенного флюида как решение обратной задачи выпуклого программирования / О.В. Авченко, К.В. Чудненко, В.О. Худоложкин, И.А. Александров // Геохимия. – 2007. – № 5. – С. 547–558.

Алекин, О.А. Основы гидрохимии / О.А. Алекин – Л.: Гидрометиздат, 1953. – 295 с.

Аншиц, А.Г. Экологические аспекты производства алюминия электролизом / А.Г. Аншиц, Н.В. Поляков, А.В. Кучеренко и др. // Аналитический обзор. – Новосибирск: Изд-во ГПНТБ СО АН СССР, 1991. – С. 45–67.

Атлас «Иркутская область: экологические условия развития». – Москва–Иркутск: Роскартография, 2004. – 90 с.

Белозерова, О.Ю. Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ твердых осадков снегового покрова как индикаторов загрязнения окружающей среды / О.Ю. Белозерова, Г.П. Королева, Л.А. Павлова // Аналитика и контроль. – 2002. – Т. 6, № 4. – С. 477–484.

Белозерцева, И.А. Воздействие техногенных выбросов на почвенный покров верхнего Приангарья (на примере зоны влияния Иркутского алюминиевого завода): дис. ... канд. геол.-минерал. наук: 11.00.11 / Белозерцева Ирина Александровна. – Иркутск: Институт географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2000. – 161 с.

Белозерцева, И.А. Особенности элементного химического состава снегового покрова и почв в зоне влияния Иркутского алюминиевого завода / И.А. Белозерцева // Геохимия. – 2003. – № 6. – С. 681–685.

Белозерцева, И.А. Техногенное воздействие на снежный покров Верхнего Приангарья / И.А. Белозерцева // География и природные ресурсы. – 1999. – № 2. – С. 46–51.

Бойко, С.М. Геохимические особенности золы углей Ирша-Бородинского месторождения (Канско-Ачинский бассейн) / С.М. Бойко, А.Н. Сутурин, Л.Ф. Парадина, Н.Н. Куликова // География и природные ресурсы. – 2003. – № 2. – С. 82–88.

Бычинский, В.А., Моделирование физико-химических процессов горения углей Азейского месторождения методом минимизации энергии Гиббса / В.А. Бычинский, Н.В. Головных // Экология промышленного производства. – 1999. – № 3. – С. 46–53.

Валикова, В.И. Поступление некоторых веществ с атмосферными осадками в регионе озера Байкал / В.И. Валикова, А.А. Матвеев, Б.Б. Чебаненко // Совершенствование регионального мониторинга состояния озера Байкал. – Л.: Гидрометеиздат, 1985. – С. 58–66.

Василенко, В.Н. Мониторинг загрязнения снежного покрова / В.Н. Василенко, И.М. Назаров, Ш.Д. Фридман. – Л.: Гидрометеиздат, 1985. – 185 с.

Васильева, И.Е. Дуговой атомно-эмиссионный анализ для исследования геохимических объектов / И.Е. Васильева, Е.В. Шабанова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Т. 78., № 1(II) – С. 14–24.

Ветров, В.А. Мониторинг уровней тяжелых металлов и микроэлементов в природных средах Байкала / В.А. Ветров, Н.И. Белова, А. Л. Поеловин, Е.В. Хицкая, А.И. Кузнецова // Предварительные результаты и проблемы. Проблемы регионального мониторинга состояния озера Байкал. – Л.: Гидрометеиздат, 1983. – С. 66–77.

Ветров, В.А. Нейтронно-активационный анализ снежных осадков для мониторинга потоков микроэлементов из атмосферы в озеро Байкал / В.А. Ветров, А.Л. Пословин, В.А. Бобров // Ядерно-физические методы анализа в контроле окружающей среды. – Л.: Гидрометеиздат, 1985. – С. 211–218.

Виленский, В.Д. Химический состав снежного покрова Восточной Антарктиды / В.Д. Виленский, А.З. Миклишанский // Геохимия. – 1976. – № 11. – С. 1683–1690.

Виноградова, А.А. Микроэлементы в составе арктического аэрозоля (обзор) / А.А. Виноградова // Изв. АН ФАО, 1993. – Т. 29, № 4. – С. 437–456.

Воробьева, А.И. Атмосферные загрязнения Томска и их влияние на здоровье населения / А.И. Воробьева, М.А. Медведев, Л.П. Волкотруб, М.В. Васильева. – Томск: Изд-во ТГУ, 1992. – 192 с.

Вотинцев, К.К. Гидрохимия оз. Байкал / К.К. Вотинцев // Труды Байк. Лимн. станции. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – Т. 20. – 311 с.

Вотинцев, К.К. Химический состав атмосферных осадков в районе оз. Байкал / К.К. Вотинцев, Т.В. Ходжер // География и природные ресурсы. – 1981. – № 4. – С. 100–105.

Гамаюнова, К.А. Содержание микроэлементов в снеговом покрове – характеристика состояния окружающей среды севера Иркутской области / К.А. Гамаюнова, Г.П. Королева, О.Г. Зеленая // Бюллетень Восточно-Сибирского научного центра Сибирского отделения Российской академии медицинских наук. – 2008. – № 2. – С. 57–58.

Голенецкий, С.П. Кометное вещество в окружающей среде / С.П. Голенецкий // Мониторинг фоновое загрязнение природных сред. – Л.: Гидрометеиздат, 1982. – Вып. 1. – С. 61–74.

Голобкова, Л.П. Современная оценка сухих осадений химических веществ на подстилающую поверхность в разных районах азиатской территории России / Л.П. Голобкова, Т.А. Ходжер, Т.В. Ходжер // Оптика атмосферы и океана. – 2007. – Т. 20, № 6. – С. 512–516.

Головных, Н.В. Разработка компьютерной модели физико-химического процесса образования криолит-глиноземных расплавов / Н.В. Головных, В.А. Бычинский, К.В. Чудненко, А.А. Тупицын // Вестник ИрГТУ, Иркутск: – 2004. – №1. – С. 117–123.

Головных, Н.В. Геоэкологические исследования загрязненности почв в зоне влияния алюминиевого завода / Н.В. Головных, В.А. Бычинский, О.М. Глазунов, Л.М. Филимонова // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. – 2014. – С. 224–232.

Головных, Н.В. Моделирование и сокращение потерь фторсодержащих компонентов в производстве алюминия / Н.В. Головных, В.А. Бычинский, Л.М. Филимонова, К.В. Чудненко // Химическая технология. – 2016. – № 2. – С. 65–73.

Головных, Н.В. Повышение эффективности систем газоочистки в алюминиевом производстве / Н.В. Головных, В.А. Бычинский, Л.М. Филимонова, К.В. Чудненко, И.И. Шепелев // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2017 – № 3 (в печати).

Голодковская, Г.А. Геологическая среда промышленных районов / Г.А. Голодковская, Ю.Б. Елисеев. – М.: Недра, 1989 – 219 с.

Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области в 2014 году. – Иркутск, 2014. – 195 с.

Грамм-Осипов, Л.М. Физико-химические условия формирования океанских железо-марганцевых конкреций и корок: дис. ... д-ра геол.-минерал. наук: 04.00.02 / Грамм-Осипов Лев Михайлович. – Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО АН СССР. Иркутск, 1991. – 320 с.

Гребенщикова, В.И. Геохимия окружающей среды Прибайкалья (Байкальский экологический полигон) / В.И. Гребенщикова, Э.Е. Лустенберг, Н.А. Китаев, И.С. Ломоносов; под ред акад. М.И. Кузьмина. – Новосибирск: «Гео», 2008. – 234 с.

Грин, Х. Аэрозоли – пыли, дыма и туманы / Х. Грин, В. Лейн. – Л.: Изд-во «Химия», 1972. – 428 с.

Гусев, В.А. Алгоритм построения иерархической дендрограммы кластер-анализом в геолого-геохимических приложениях. / В.А. Гусев, И.К. Карпов, А.И. Киселев // Известия академии наук СССР, Серия геологическая. – 1974. – № 8. – С. 61–67.

Давыдова, Н.Д. Ландшафтно-геохимический анализ состояния геосистем территории промышленного воздействия / Н.Д. Давыдова, В.Г. Волкова // География почв и геохимия ландшафтов Сибири. – Иркутск, 1988. – С. 56–75.

Давыдова, Н.Д. Выявление химических элементов-загрязнителей и их первичное распределение на территории степей юга Минусинской котловины / Н.Д. Давыдова, Т.И. Знаменская, Д.А. Лопаткин // Сибирский экологический журнал. – 2013. – № 2. – С. 291–300.

Дорогокупец, П.И. Термодинамика минералов и минеральных равновесий / П.И. Дорогокупец, И.К. Карпов. – Новосибирск, Наука, 1984. – 185 с.



Дроздовская, А.А. Химическая эволюция океана и атмосферы в геологической истории Земли / А.А. Дроздовская. – Киев: Наук. думка, 1990. – 208 с.

Дудкин, О.Б. Углеводородные газы как одна из причин выделения соды в щелочных породах Хибинского массива / О.Б. Дудкин, С.И. Мазухина // Докл. РАН, 2001 – т.380, №4 – С 532–535.

Ежегодник «Состояние загрязнения атмосферы в городах на территории России за 2011 г.» / Под ред. Э.Ю. Безуглая. – СПб: ФГБУ «ГГО» Росгидромета, 2012. – С. 17.

Знаменская, Т.И. Миграция и дифференциация поллютантов в степных ландшафтах юга минусинской котловины: автореф. дис. ... канд. геогр. наук: 25.00.23 / Знаменская Татьяна Игоревна. – Иркутск, – 2015. – 23 с.

Зубков, В.С. Термодинамическая устойчивость мантийных углеводородов / В.С. Зубков, В.А. Бычинский, И.К. Карпов, А.Н. Степанов // Геология нефти и газа. – 2000. – № 2. – С. 59–63.

Зубков, В.С. Термодинамическое моделирование системы C-H-N-O-S в РТ-условиях верхней мантии / В.С. Зубков. – Иркутск: Изд-во ИГУ, 2005. – 180 с.

Ивлев, Л.С. Химический состав и структура атмосферных аэрозолей / Л.С. Ивлев. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. – 368 с.

Ильченко, Н.В. Развитие техногенного загрязнения г. Томска тяжелыми металлами по данным изучения приземного слоя атмосферы и депонирующих сред: автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук: 11.00.11 / Ильченко Наталья Викторовна. – Томск, 2000. – 29 с.

Кабанов, М.В. Рассеяние оптических волн дисперсными системами. Атмосферный аэрозоль / М.В. Кабанов, М.В. Панченко. – Томск: Издание Томского филиала СО АН СССР, 1984. – Ч. III. – 189 с.

Кабанов, М.В. Региональный мониторинг атмосферы. Научно-методические основы: монография / М.В. Кабанов; под общ. ред. В.Е. Зуева. – Томск: Изд-во «Спектр» ИАО СО РАН, 1997. – Ч. 1. – 211 с.

Калабин, Г.В. Исследование процессов выветривания минеральных отходов добычи и переработки апатито-нефелиновых руд / Г.В. Калабин, С.И. Мазухина, Д.Н. Малиновский, С.С. Сандимиров // Геоэкология. – 2000. – № 1. – С. 85–90.

Карпов, И.К. Детонация в мантийных потоках тяжелых углеводородов / И.К. Карпов, В.С. Зубков В.С., В.А. Бычинский, М.В. Артименко // Геология и геофизика. – 1998. – Т. 39, № 6. – С. 754–762.

Карпов, И.К. Имитационное моделирование физико-химических процессов растворения, переноса и отложения золота в эпитегрмальных золото-серебрянных месторождениях Северо-востока России / И.К. Карпов, К.В. Чудненко, Р.Г. Кравцова, В.А. Бычинский // Геология и геофизика. – 2001. – Т. 42, № 3. – 393–408.

Карпов, И.К. Минимизация энергии Гиббса в геохимических системах методом выпуклого програмирорвания / И.К. Карпов, К.В. Чудненко, Д.А. Кулик, О.В. Авченко, В.А. Бычинский // Геохимия. – 2001. – № 11. – С. 1207–1219.

Карпов, И.К. Решение трех обратных физико-химических задач в формулировке выпуклого программирования / И.К. Карпов, К.В. Чудненко, В.А. Бычинский, А.С. Богатырев // Материалы междунар. науч. конференции «Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов на рубеже III тысячелетия». – Томск (3–7 сентября 2000 г.): Изд-во НТЛ. – 2000. – С. 26–29.

Кашик, С.А. Физико-химическая теория образования зональности в коре выветривания / С.А. Кашик, И.К. Карпов. – Новосибирск: Наука, 1978. – 152 с.

Козлов, В.С. Относительное содержание сажи в субмикронном аэрозоле как индикатор влияния дымов удаленных лесных пожаров / В.С. Козлов, М.В. Панченко, Е.П. Яушева // Оптика атмосферы и океана. – 2006. – Т. 19, № 6. – С. 484–491.

Королева, Г.П. Исследование загрязнения снегового покрова для депонирующей среды (Южное Прибайкалье) / Г.П. Королева, А.Г. Горшков, Т.П. Виноградова, Е.В. Бутаков, И.И. Маринайте, Т.В. Ходжер // Химия в интересах устойчивого развития. – М.: Из-во СО РАН, 1998. – № 6. – С. 327–337.

Королева, Г.П. Формы нахождения металлов – экотоксикантов в пылевой составляющей снегового покрова (Южное Прибайкалье) / Г.П. Королева, О.Ю. Белозерова, М.С. Холодова // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2013. – № 2 – С. 73–80.

Королева, Г.П. Геохимические исследования атмосферных осадков. Оценка экологического состояния окружающей среды (Иркутская область) / Г.П. Королева, М.А. Холодова. – LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013 – 64 с.

Копейкин, В.А. Физико-химическая модель латеритного процесса / В.А. Копейкин // Физико-химические модели в геохимии. – 1988. – С 61–80.

Кравцова, Р.Г. Рудообразующие системы эпitherмальных золото-серебряных месторождений: геохимические поля, зональность, условия рудо-концентрирования / Р.Г. Кравцова, И.К. Карпов, К.В. Чудненко // Геология, геохимия и геофизика. Материалы Всерос. науч. конф., посвящ. 10-ю РФФИ. – Иркутск: ИЗК СО РАН, 2002. – С.312–314.

Куценогий, К.П. Мониторинг химического и дисперсного состава атмосферных аэрозолей Сибири / К.П. Куценогий // Химия в интересах устойчивого развития. – 1997. – Т. 5. – С. 457–471.

Летувнинкас, А.И. Геохимические аспекты формирования техногенного загрязнения территории города / А.И. Летувнинкас // Геоэкологические проблемы урбанизированных территорий: Тр. Междун. научн. конф. – Томск: ТГАСУ, 1999. – С. 58–59.

Ломоносов, И.С. Иркутский промышленный район – гг. Иркутск, Ангарск, Шелехов / И.С. Ломоносов, А.З. Гапон, А.Г. Арсентьева // Экогеохимия городов Восточной Сибири. – Якутск, 1993. – С. 25–37.

Мазухина, С.И. Применения физико-химического моделирования для решения экологических задач Кольского Севера / С.И. Мазухина, С.С. Сандимиров. – Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2005. – 106 с.

Макухин, В.Л. Исследование процессов распространения, трансформации и осаждения соединений фтора и серы в районе г. Братска / В.Л. Макухин, Н.И. Янченко, А.Н. Баранов // Оптика атмосферы и океана.– 2010. – Т 23. – № 6. – С. 525–528.

Меркулов, В.Г. Использование пылеаэрозольных выпадений для радиационного мониторинга окружающей среды / В.Г. Меркулов, Г.Г. Глухов, В.И. Резчиков // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: Материалы международной конференции. Томск, 22–24 мая 1996 г. – Томск: Изд-во ТПУ, 1996. – С. 464–467.

Методика выполнения измерений рН в водах потенциометрическим методом (ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97) // Методика допущена для целей государственного экологического контроля. – Москва, 1997, издание 2004.

Методика выполнения измерений массовой доли фтора в почвах, донных отложениях, горных породах и минералах методом потенциометрии, разработанная Институтом геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск) и регламентированная в стандарте предприятия СТП ИГХ-011-07, аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96. № 08-97 29 декабря 1997 г.

Методика выполнения измерений массовой концентрации гидрокарбонатов в пробах природных вод титриметрическим методом (ПНД Ф 14.2.99-97) // Методика допущена для целей государственного экологического контроля. – Москва, 1997, издание 2004.

Методика выполнения измерений массовых концентраций калия, лития, натрия и стронция в пробах питьевых, природных и сточных вод методом ААС с пламенной атомизацией (ПНД Ф 14.1:24.138-98).

Методика выполнения измерений массовой концентрации магния, кальция, стронция в питьевых, природных и сточных водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ПНД Ф 14.1:2:4.137-98) // Методика допущена для целей государственного экологического контроля. – Москва, 1998, издание 2004.

Методика выполнения измерений массовой концентрации нитрит-ионов в природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Грисса (ПНД Ф 14.1:2.3-95) // Методика допущена для целей государственного экологического контроля. – Москва, 1995, издание 2004.

Методика выполнения измерений массовой концентрации сульфат-ионов в пробах природных и сточных вод турбидиметрическим методом (ПНД Ф 14.1:2,159-2000) // Методика допущена для целей государственного экологического контроля. – Москва, 2000, издание 2005.

Методика выполнения измерений массовой концентрации фторид-ионов в сточных, природных поверхностных и подземных водах потенциометрическим методом. МИ – 32 ПНД Ф 173.

Методика измерений массовой концентрации хлорид-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах меркуриметрическим методом (ПНД Ф 14.1:2:4.111-97) // Методика допущена для целей государственного экологического контроля. – Москва, 1997, издание 2004.

Методика количественного химического анализа: Определение элементного состава природных и питьевых вод методом ISP MS.

Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения территории городов химическими элементами. – М.: ИМГРЭ, 1982. – 112 с.

Методические рекомендации по геохимической оценке состояния поверхностных вод. – М.: ИМГРЭ, 1985. – 46 с.

Миклишанский, А.З. О формах нахождения химических элементов в атмосфере: распределение микроэлементов между парами атмосферной влаги и аэрозолем в приземных слоях воздуха / А.З. Миклишанский, Ю.В. Яковлев, Б.В. Савельев // Геохимия. – 1978. – № 1. – С. 3–10.

Мухетдинова, А.В. Оптимизация аналитических исследований состава и свойств электролитов метода Эру-Холла: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00. 04, 02.00.02 / Мухетдинова Анастасия Викторовна. – Иркутск, 2010 – 158 с.

Назаров, И.М. Использование сетевых снегосъемок для изучения загрязнения снежного покрова / И.М. Назаров, Ш.Д. Фридман, О.С. Ренне // Метеорология и гидрология. – 1978 – №7. – С. 74–78.

Налунин, А.С. Геоморфология и четвертичные отложения Олхино-Иркутской предгорной впадины: дипломная работа ИГУ / А.С. Налунин. – Иркутск, 1999.

Новикова, Н.К. Гигиенические аспекты содержания радиоактивных и токсичных элементов в твердом топливе и частицах летящей золы / Н.К. Новикова, В.А. Книжников // Гигиена и санитария. – 1985. – № 3 – С. 47–50.

Онищук, Н.А. Особенности современного режима снежного покрова и химический состав атмосферных осадков в южной части Иркутской области: дис. ... канд. геогр. наук: 25.00.30 / Онищук Наталья Анатольевна. – Иркутск, 2010. – 149 с.

Островский, В.Н. Методические рекомендации по составлению эколого-геологических карт масштабов 1:200000 – 1:100000 / В.Н. Островский, Л.А. Островский. – М.: ВСЕГИНГЕО, 1998.

Островский, Л.А. Методические рекомендации по составлению эколого-геологических карт масштабов 1:1000000 – 1:500000 / Л.А. Островский, В.Н. Островский, Р.К. Шахнова. – М.: ВСЕГИНГЕО, 1994.

Острогогильский, А.Х. Микроэлементы в атмосфере фоновых районов суши и океана / А.Х. Острогогильский, Ю.В. Анохин, В.А. Ветров // Обзорная информация. Сер. «Контроль загрязнения природной среды». – Обнинск, 1981. – Вып. 2. – 41 с.

ОСТ МПРиЭ 41-08-212-04. Управление качеством аналитической работы. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. – М.: ФГУП ВИМС, 2004. 24 с.

Павлов, А.Л. Физико-химическое моделирование магматогенных флюидных рудообразующих систем / А.Л. Павлов. – Новосибирск: ОИГГМ СО РАН, 1992. – 116 с.

Павлов, С.Х. Формирование азотных терм: моделирование физико-химических взаимодействий в системе «вода-гранит» / С.Х. Павлов, К.В. Чудненко // Геохимия. – 2013 – № 12. – С. 1090–1104.

Пампура, В.Д. Геохимические исследования и картографирование снегового покрова Прибайкалья / В.Д. Пампура, И.С. Ломоносов, А.Г. Арсентьева, А.Е. Гапон // Общая и региональная геология, геология морей и океанов, геологическое картирование (обзор). М.: Изд-во АОЗТ «Геоинформмарк», 1993. – 42 с.

Панин, М.С. Эколого-геохимическая оценка снежного покрова г. Павлодара / М.С. Панин, Г.С. Ажаев // Актуальные проблемы геохимической экологии: Мат. V Межд. биогеохим. шк., Семипалатинск, 8–11 сентября 2005 г. – Семипалатинск, 2005. – С. 160–163.

Панченко, М.В. Влияние континента на дисперсный и химический состав природного аэрозоля Атлантики / М.В. Панченко, В.В. Польшкин, М.П. Л.П. Голубкова, М.П. Чубаров, О.Г. Нецветаева, В.М. Домышева // Оптика атмосферы и океана. – 1997 – Т. 10, № 7. – С. 741–750.

Перельман, А.И. Геохимия / А.И. Перельман. – М: Высш.шк., 1989. – 520 с.

Поликарпочкин, В.В. Вторичные ореолы и потоки рассеяния / В.В. Поликарпочкин. – Новосибирск: Изд-во НАУКА, 1976. – 407 с.

Преловский, В.А. Оценка состояния экосистем в зоне влияния Саяногорского промышленного комплекса. / В.А. Преловский // Вестник Томского государственного университета. – 2011 – № 347 – С. 204–207.

Пришивалко, А.П. Человек в мире аэрозолей / А.П. Пришивалко, Л.Г. Астафьева. – Минск: Наука и техника, 1989. – 158 с.

Просекин, С.Н. Физико-химическая модель как способ геоэкологического прогноза и контроля состояния окружающей среды / С.Н. Просекин, Л.М. Филимонова // Успехи современной науки и образования. – 2017. – № 2 – С. 200–208.

Рихванов, Л.П. Общие и региональные проблемы радиоэкологии / Л.П. Рихванов. – Томск: Изд-во ТПУ, 1997. – 384 с.

Руш, Е.А. Оценка атмосферных потоков поступления ртути на основе геохимических исследований снегового покрова (Южное Прибайкалье) / Е.А. Руш, Г.П. Королева // Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. – 2011. – № 2. – С. 183.

Саэт, Е.Ю. Геохимия окружающей среды / Е.Ю. Саэт, Б.А. Ревич, Е.П. Янин. – М.: Недра, 1990. – 335 с.

Селезнева, Е.С. Атмосферные аэрозоли / Е.С. Селезнева. – Л.: Гидрометиздат, 1966. – 175 с.

Семина, Т.А. Геохимические особенности снегового покрова г. Томска и его окрестностей / Т.А. Семина, А.О. Иванов // Проблемы поисковой и экологической геохимии Сибири: Мат. науч. конф., посвященной 100-летию проф. Томского политехнического университета П.А. Удодова. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003 – С. 114–117.

Сирина, Н.В. Оценка загрязнения атмосферного воздуха предприятиями алюминиевой промышленности Иркутской области: дис. ... канд. геогр. наук: 25.00.36 / Сирина Наталья Викторовна. – Иркутск, 2009. – 229 с.

Скворцов, В.А. Твердые аэрозоли в природно-технических системах городов Прибайкалья / В.А. Скворцов, Н.В. Федорова, В.П. Рогова, Д.А. Чурсина // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. – 2011. – № 1. – С. 31–39.

Третьяков, Г.А. Физико-химическое моделирование минералообразования в высокотемпературных флюидных системах / Г.А. Третьяков // Геология и геофизика. – 1990. – № 12 – С. 70–77.

Фетт, В. Атмосферная пыль / В. Фетт. – М.: ИЛ, 1961. – 336 с.

Филимонова, Л.М. Оценка загрязнения атмосферы в районе алюминиевого производства методом геохимической съемки снежного покрова / Л.М. Филимонова, А.В. Паршин, В.А. Бычинский // Метеорология и гидрология. – 2015 – №10 – С. 75–84.

ФР.1.31.2015.20474 "Определение массовых долей фтора в порошковых пробах. Методика количественного химического анализа горных пород, рыхлых отложений, донных осадков, почв, зол, шлаков, руд и продуктов их переработки методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с фотоэлектрической регистрацией спектров и введением вещества в дуговой разряд по способу вдувания-просьпки" (СТП ИГХ-025-2014) / Отв. исп. Е.В. Шабанова. Иркутск: ИГХ СО РАН, 2014.

Хабаров, А.В. Воздействие объектов промышленного комплекса и автотранспорта на состояние окружающей среды Московской области / А.В. Хабаров, С.С. Родионов // Землеустройство, кадастр и мониторинг земель. – 2013. – № 8, – С.61–57.

Хвостов, И.В. Элементный состав аэрозоля, накапливаемого в снеговом покрове Алтайского края: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 25.00.36 / Хвостов Илья Владимирович. – Барнаул, 2007. – 20 с.

Ходжер, Т.В. Исследование состава атмосферных выпадений и их воздействия на экосистемы байкальской природной территории: дис. ... д-ра геогр. наук: 25.00.30 / Ходжер Тамара Викторовна. – Иркутск, 2005. – 305 с.

Ходжер, Т.В. Поступление веществ из атмосферы в районе Прибайкалья и их роль в химическом балансе оз. Байкал: автореф. дис. ... канд. геогр. наук: 25.00.30 / Ходжер Тамара Викторовна. – Иркутск, 1987. – 22 с.

Ходжер, Т.В. Станция Монды как фоновая станция для изучения переноса загрязняющих веществ в нижней атмосфере Прибайкалья / Т.В. Ходжер, В.Л. По-



темкин, Л.П. Голобокова, В.А. Оболкин, О.Г. Нецветаева // Оптика атмосферы океана. – 1998. – Т. 11 – № 6. – С. 636–639.

Чебаненко, Б.Б. Проблемы регионального мониторинга состояния озера Байкал / Б.Б. Чебаненко, Ю.А. Анохин. – Л.: Гидрометеиздат, 1983. – 253 с.

Чудненко, К.В. Динамика мегасистем в геохимии: формирование базовых моделей процессов и алгоритмы имитации / К.В. Чудненко, И.К. Карпов, С.И. Мазухина, В.А. Бычинский, М.В. Артименко. // Геология и геофизика. – 1999. – Т. 40, № 1. – С. 44–60.

Шатилов, А.Ю. Вещественный состав и геохимическая характеристика атмосферных выпадений на территорию Обского бассейна: автореф. дис. ... канд. геол. минерал. наук: 25.00.36 / Шатилов Алексей Юрьевич. – Томск, 2001. – 24 с.

Швер, Ц.А. Климат Иркутска / Ц.А. Швер, Н.П. Форманчук. – Л.: Гидрометеиздат, 1981. – 245 с.

Шоба, В.Н. Физико-химическое моделирование в почвоведении / В.Н. Шоба, И.К. Карпов. – Новосибирск, 2004. – 180 с.

Шоба, В.Н. Расчет стандартных изобарно-изотермических потенциалов образования поливалентных катионов веществ / В.Н. Шоба, И.К. Карпов, К.В. Чудненко // Геология и геофизика. – 1992. – № 6. – С. 141–148.

Шоба, В.Н. Ионообменные свойства гумусовых кислот / В.Н. Шоба, К.В. Чудненко // Почвоведение. – 2014 – Т. 47 – № – С. 921–931.

Щетников, А.И. Распространение аэропромвыбросов Саянского алюминиевого завода и их влияние на окружающую среду / А.И. Щетников // Экологически чистые технологические процессы в решении проблем окружающей среды. – Иркутск, 1996. – С. 78–79.

Экогеохимия Западной Сибири. Тяжелые металлы и радионуклиды / Науч. ред. чл.-кор. РАН Г.В. Поляков. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 1996. – 248 с.

Экологическое состояние территории России: учеб. пособие / Под ред. С.А. Ушакова, Я.Г. Каца. – М.: Издательский центр «Академия», 2002. – 128 с.

Экология города: учебник. – К.: Либра, 2000. – 464 с.

Юнге, Х. Химический состав и радиоактивность атмосферы / Х. Юнге. – М.: Мир, 1965. – 424 с.

Язиков, Е.Г. Экогеохимия урбанизированных территорий юга Западной Сибири: дис. ... докт. геол. минерал. наук: 25.00.36 / Язиков Егор Григорьевич. – Томск: Том. политехн. ун-т, 2006. – 423 с.

Язиков, Е.Г. Оценка эколого-геохимического состояния территории г. Томска по данным изучения палеоаэрозолей и почв / Е.Г. Язиков, А.В. Таловская, Л.В. Жорняк. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 264 с.

Янченко, Н.И. Распределение фтора в зоне влияния алюминиевого завода / Н.И. Янченко, А.Н. Баранов, В.Л. Макухин // Экология и промышленность России. – 2008. – № 6. – С. 22–25.

Belogolova, G.A. Environmental geochemical mapping and assessment of anthropogenic chemical changes in the Irkutsk-Shelekhov region, southern Siberia / G.A. Belogolova, P.V. Koval // Russia Journal of Geochemical Exploration. – 1995. – С. 193–201.

Billehang K, Oye H.A. Aluminium. – 1981. – Vol. 2. – P. 146–150.

Boutron, C. Chemistry of polar snows. Estimation of rates of deposition in Antarctica / C. Boutron, M. Echevin, C. Lorius // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1972. – V. 36. – P. 1029–1041.

Boutron, C. Atmospheric trace metals in the snow layers deposited at the South Pole from 1928 to 1977 / C. Boutron // Atmospheric Environment. – 1982. – V. 16. – № 10. – P. 2451–2459.

Chudnenko, K.V. A High-Precision IPM-2 Minimization Module of GEM-Selektor v.2-PSI Program Package for Geochemical Thermodynamic Modeling. Switzerland, PSI Technical Report TM-44-02-06 / K.V. Chudnenko, I.K. Karpov, D.A. Kulik. – 2002. – 72 p.

Carbonaceous particles in the Atmosphere. – JGR. Special Section. – 1996. – V. 101. – № 104. – P. 19371–19627.

Drake, T.T. Snow pH and dust loading at Schefferville Quebec / T.T. Drake, T. R. Moote // Canadian Geographer. – 1980. – V. 24. – № 3. – P. 286–291.

Galloway, J.N. Acidification of the world: natural and anthropogenic/ J.N. Galloway // *Water, Air and Soil Pollut.* – 2001. – Vol. 130. – № 1/4. – P. 17–24.

Helgeson, H.C. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals / H.C Helgeson, J.M Delany, H.W Nesbitt, D.K. Bird // *Am. J. Sci.* 278A 1978. – P. Helgeson H.C. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals / H.C Helgeson, J.M Delany, H.W Nesbitt, D.K. Bird // *Am. J. Sci.* 278A. – 1978. – P. 1–229.

Holland, T.J.B. 1998. An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest / T.J.B. Holland, R. Powell // *J. Metamorphic Geol.* 16 (3), 1998. – P. 309–343.

Husar, R.B. Historical trends in atmospheric sulfur deposition and methods for assessing long-term trends in surface water chemistry / R.B. Husar, T.J. Sullivan, D.F. Charles. // *Acidic deposition and aquatic ecosystems.* Springer-Verlag, 1991. – P. 65–82.

Mercury, L. Thermodynamics of Ice Polymorphs and “ice-like” water in hydrates and hydroxides / L. Mercury, Ph. Vieillard, Y. Tardy // *Applied Geochemistry*, Vol. 16, No. 2, 2001. – P. 161–181.

Kim, E. Source identification of Atlanta aerosol by positive matrix factorization / E. Kim, P.K. Hopke, E.S. Edgerton // *Journal of the Air and Waste Management Association.* – 2003. – V. 53. – P. 731–739.

Kulik, D.A. Thermodynamic properties of surface species at the mineral-water interface to hydrothermal conditions: A Gibbs energy minimization single-site triple-layer model of rutile in NaCl electrolyte to 250 °C / D.A. Kulik // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2000. – V. 64. – P. 3161–3179.

Liu, W. Atmospheric aerosol over two urban-rural pairs in the southeastern United States: Chemical composition and possible sources/ W. Liu, R. Armistead, E. Edgerton, Y. Wang // *Atmospheric Environment.* – 2005. – V. 39 – P. 4453–4470.

Norra, S. Umweltgechemische signale urbaner systeme am beispiel von boden, pflanzen und stauben in Karlsruhe: dissertation doctor der naturwissenschaften / S. Norra. – Karlsruhe, 2001. – 296 p.

Rahn, K.A. Relative importances of North America and Eurasia as sources of Arctic aerosol / K.A. Rahn // *Ibid.* – 1981. – Vol. 15. – № 8. – P. 1447–1455.

Reid, R.C. The properties of gases and liquids / R.C. Reid, J.M. Prausnitz, T.K. Sherwood. – New York: McGraw-Hill Book Company, 1977. – 688 p.

Robie, R.A. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar ( $10^5$  Pascals) pressure and at higher temperatures / R. A. Robie, B. S. Hemingway // U. S. Geological Survey. – 1995. – Vol. 2131. – 461 p.

Sheredan, P.J. Characterization of aircraft\_collected particles present in the Arctic aerosol; Alaskan Arctic, spring 1983 / P.J. Sheredan, I.H. Musselman // Atmospheric Environment. – 1985. – Vol. 19. – P. 2159–2166.

Shock, E.L., Helgeson, H.C., and Sverjensky, D.A. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Standard partial molal properties of inorganic neutral species / E.L. Shock, H.C. Helgeson, D.A. Sverjensky, // Geochim. Cosmochim. Acta – 1989. – V. 53. – P. 2157–2183.

Shock, E.L. Inorganic species in geologic fluids: Correlation among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes / E.L. Shock, D.C. Sassani, M. Willis, and D.A. Sverjensky // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1997. – V. 61. – P. 907–950.

Seinfeld, J.H. Atmospheric chemistry and physics. From Air Pollution to Climate Change / J.H. Seinfeld, S.H. Pandis // John Wiley & Sons Inc., 1998. – P. 1326.

Sverjensky, D.A. Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000°C and 5 kb / D.A. Sverjensky, E.L. Shock, H.C. Helgeson // Geochim. Cosmochim. Acta 61, 1997. – 1359–1412.

Yokokawa, H. Tables of Thermodynamic. Properties of Inorganic Compounds / H. Yokokawa // J. of the national chem. laboratory for industry. – Japan, 1988. – Vol. 83. – P. 27–121.

Watson, J.G. PM 2.5 chemical source profiles for vehicle exhaust vegetative burning, geological material, and coal burning in Northwestern Colorado during 1995 / J.G. Watson, J.C. Chow, J.E. Houck // Chemosphere. – 2001. – V. 43. – P. 1141–1151.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

(справочное)

Таблица А.1 – Химический состав снеговой воды 2013 года (мкг/л)

Проба	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Li	Ba	Sr	P	B	Mn	Ni	Cr	Be	Cu	Pb	Zn	As	Cd	F
1	177	31	1692	541	11,3	1,75	0,012	63	5,3	22	12,3	1,1	0,22	0,0067	1,32	0,12	9,1	0,56	0,0161	520
2	32	43	448	233	106	1,77	0,019	36	3,73	27	25	2,18	0,21	0,031	2,5	0,33	10,6	0,13	0,0368	470
3	204	81	890	5058	35	2,04	33	40	3,74	40	23	1,98	0,19	0,054	3,78	0,18	15	0,75	0,0372	570
4	35	44	420	3185	20	1,3	15	24	3,51	28	17	1,53	0,15	0,021	2,11	0,12	6,9	0,26	0,0353	620
5	73	23	633	641	12,7	0,85	0,018	24	2,67	8,8	10,7	1,12	0,067	0,0056	1,73	0,071	5,2	0,15	0,0101	320
6	34	59	441	257	3,01	2,78	0,0069	30	2,9	28	20	2,34	0,12	0,039	2,08	0,07	6,1	0,17	0,0088	970
7	98	155	1106	5499	52	2,36	30	42	7,4	47	60	2,51	0,5	0,092	7,8	0,33	29	1,3	0,0933	490
8	115	290	1166	823	6,1	3,39	0,012	37	2,22	9	13,8	4,84	0,15	0,12	1,41	0,08	8,9	0,45	0,0179	2410
9	13,4	149	205	1870	4,67	0,75	9,1	16	2,28	14,5	11,8	1,72	0,072	0,065	1,39	0,056	9,9	0,11	0,0733	450
10	127	142	1203	764	14,3	2,11	0,021	42	2,78	16	20	2,41	0,11	0,056	1,94	0,26	10	0,46	0,009	960
11	144	47	453	249	24	0,92	0,029	18	1,4	26	11	1,6	0,28	0,016	1,83	0,16	2,7	0,54	0,0363	650
12	71	144	604	583	41	1,24	0,12	19	3,53	9,6	10,1	2,53	0,26	0,069	2,82	0,28	6,8	0,36	0,0137	720
13	191	77	2693	10599	48	1,71	19	57	9,2	22	11,3	0,75	2,89	0,011	1,95	0,25	18	0,74	0,0207	480
14	24	650	153	222	10,3	1,88	0,026	8,1	3,24	6,3	7,2	4,67	0,1	0,17	1,37	0,19	5,1	0,29	0,0078	1950
15	32	299	475	564	14	2,01	0,023	18	3,48	9,8	19	6,4	0,28	0,11	3,4	0,16	2,4	0,5	0,0063	1450
17	86	193	1057	727	11,4	1,93	0,014	35	8,9	5,4	12,4	2,69	0,18	0,043	2,82	0,91	10,4	0,19	0,0555	920
18	24	439	790	3395	19	2,05	10,9	14,5	5,4	9,2	29	4,4	0,2	0,14	1,96	0,19	8,2	0,27	0,0504	3080

Окончание таблицы А.1

Проба	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Li	Ba	Sr	P	B	Mn	Ni	Cr	Be	Cu	Pb	Zn	As	Cd	F
19	69	536	841	4221	21	2,15	16	26	5,1	15	10,7	3,15	0,21	0,14	2,05	0,72	33	0,53	0,0519	1680
20	52	665	893	4534	34	2,1	17	29	51	16	25	3,27	0,27	0,15	3,02	0,24	16	0,44	0,0689	1550
21	51	517	693	3358	15	1,7	14,2	24	23	14,8	11,3	3,41	0,36	0,15	8,4	0,37	18	0,4	0,0663	1100
22	150	451	2297	10127	163	2,32	12	66	28	8,2	10,6	1,72	0,21	0,11	1,6	0,27	19	0,47	0,0432	1050
23	59	966	221	368	11,7	2,91	0,015	9,4	1,65	6,7	12,1	5,7	0,11	0,28	1,08	0,31	11,9	1,27	0,0096	2430
24	73	503	472	1781	18	1,58	14,8	13,5	3,8	14,8	14,7	3,17	0,17	0,15	1,42	0,38	7	0,77	0,0422	1420
25	60	498	815	3843	19	2	8,5	26	14	5,7	6,6	3,36	0,18	0,13	1,8	0,22	23	0,43	0,0644	1100
26	13,8	672	225	1068	29	1,37	6	6,7	34	5,3	10,1	2,39	0,2	0,15	2,1	9,7	14,1	0,32	0,0598	940
27	18	1979	645	1774	121	4,5	7,4	10,9	2,79	8,2	14	11,2	0,11	0,4	1,15	0,21	8,1	0,3	0,1063	5420
28	27	3165	322	2567	4,92	6,3	9,6	13,3	2,63	8,8	18	16	0,11	0,63	1,2	0,15	5,5	0,18	0,1315	5750
29	62	1479	436	661	23	5,8	0,039	13,1	9,5	8,8	29	10,6	0,2	0,34	1,74	0,3	18	1,69	0,0133	5150
30	35	465	139	154	6,5	1,53	0,0091	5	2,21	3,34	3,97	6,1	0,066	0,15	0,86	0,12	4,3	0,61	0,0214	1490
31	42	1414	193	376	7,5	4,63	0,016	8,6	2,42	5,3	7,5	11,3	0,059	0,36	1,05	0,19	4,15	0,56	0,0428	5320
32	135	11819	645	3147	21	30	3,84	18	5,5	23	16	22	0,2	1,89	2,25	0,35	7,1	2,44	0,1489	21900
33	125	4002	483	1138	17	19	0,026	13,9	5	14,3	18	8,7	0,18	1,03	2,02	0,34	3,78	1,89	0,0155	15280
34	42	1206	230	461	20	5,2	0,031	7,7	2,18	5,5	9,5	9,9	0,12	0,44	0,9	0,26	5,2	0,5	0,0051	4550
35	115	2917	810	945	5,5	32	0,0054	36	2,87	9,6	14,7	9,4	0,043	2,9	0,96	0,14	7,7	0,53	0,0078	12250
36	37	1717	389	2247	8,9	5,9	10,2	13,5	6	22	16	6,3	0,28	0,43	2,6	0,13	8,5	0,28	0,07	4870

Таблица А.2 – Химический состав снеговой воды 2014 года (мкг/л)

Проба	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Li	Ba	Sr	P	B	Mn	Ni	Cr	Be	Cu	Pb	Zn	As	Cd	F
1	180	32	1756	566	11,7	1,79	0,01	64,3	5,41	22,7	12,3	1,1	0,22	0,007	1,38	0,12	9,46	0,56	0,0169	533
2	33	45	454	243	107,6	1,79	0,02	36,1	3,8	27,6	25,2	2,2	0,21	0,031	2,53	0,34	10,61	0,13	0,0368	475
7	99	157	1161	5688	53,9	2,39	30,79	43,2	7,76	47,6	60	2,6	0,51	0,095	7,84	0,34	29,49	1,31	0,0943	505
8	116	299	1186	834	6,3	3,47	0,01	38,1	2,28	9	14,1	5	0,16	0,124	1,45	0,08	8,9	0,47	0,0184	2470
10	131	149	1249	795	14,4	2,12	0,02	41,7	2,82	16,3	20	2,5	0,12	0,058	2,02	0,27	10,42	0,48	0,009	964
12	73	145	626	606	42,7	1,3	0,12	19,7	3,7	10	10,2	2,6	0,27	0,072	2,84	0,28	7	0,37	0,0143	747
15	32	306	492	569	14,6	2,1	0,02	18,4	3,58	10,1	19,2	6,5	0,29	0,111	3,52	0,17	2,4	0,52	0,0063	1462
17	88	201	1103	727	11,5	1,97	0,01	35,1	9,09	5,5	12,7	2,7	0,19	0,045	2,95	0,94	10,87	0,19	0,056	944
18	24	444	807	3491	19,6	2,1	10,97	15,2	5,47	9,4	29,8	4,4	0,21	0,14	1,97	0,19	8,57	0,27	0,0508	3189
19	72	556	866	4288	22,1	2,24	15,99	27	5,33	15,9	11	3,2	0,22	0,14	2,12	0,74	34,71	0,54	0,0529	1735
20	54	667	906	4705	34,1	2,17	17,58	30,4	53,08	16,1	26,2	3,4	0,28	0,16	3,11	0,25	17,04	0,44	0,0689	1580
21	54	527	715	3522	15,8	1,74	14,83	23,8	24,31	15	11,8	3,4	0,37	0,15	8,63	0,38	18,05	0,42	0,0672	1153
22	155	472	2353	10616	170,7	2,43	12,31	68,4	28,47	8,4	11	1,8	0,21	0,12	1,67	0,28	19,51	0,48	0,0438	1066
29	62	1522	443	676	23,9	6,02	0,04	13,4	9,86	9	29,7	11,2	0,2	0,35	1,8	0,31	17,81	1,76	0,0134	5394
31	43	1420	201	390	7,6	4,69	0,02	8,7	2,45	5,5	7,9	11,4	0,06	0,36	1,06	0,2	4,26	0,58	0,0439	5507
32	139	12398	669	3166	21	30,53	4	18,1	5,49	23,9	16,7	21,8	0,2	1,9	2,28	0,37	7,36	2,55	0,1532	21952
33	131	4002	499	1156	16,9	19,02	0,03	14,2	5,21	14,4	18,5	8,9	0,19	1,07	2,03	0,34	3,8	1,92	0,0157	15732
34	42	1231	239	477	20,5	5,4	0,03	7,9	2,29	5,8	9,5	10,4	0,13	0,44	0,91	0,26	5,23	0,5	0,0052	4555
36	38	1737	393	2321	8,9	6,06	10,37	13,6	6,07	22,4	16,7	6,4	0,29	0,44	2,67	0,14	8,53	0,28	0,0712	4925

Таблица А.3 – Химический состав снеговой воды 2015 года (мкг/л)

Проба	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Li	Ba	Sr	P	B	Mn	Ni	Cr	Be	Cu	Pb	Zn	As	Cd	F
6	32	59	439	253	2,9	2,72	0,01	28,9	2,84	27,3	19,4	2,3	0,12	0,037	2,02	0,07	6,04	0,17	0,0088	931
7	94	155	1055	5254	50,7	2,28	29,52	41,2	7,14	45,9	59,1	2,5	0,49	0,091	7,58	0,31	28,03	1,29	0,0929	486
8	113	284	1163	786	5,9	3,28	0,01	35,5	2,13	8,6	13,3	4,7	0,15	0,118	1,4	0,08	8,7	0,43	0,0177	2328
12	68	139	598	580	40,5	1,24	0,12	19,5	3,42	9,4	9,6	2,5	0,25	0,067	2,82	0,28	6,78	0,35	0,0132	716
14	24	624	147	222	10,2	1,84	0,03	7,9	3,19	6	7,2	4,5	0,1	0,168	1,3	0,18	5,07	0,29	0,0076	1880
15	32	292	470	538	13,9	1,93	0,02	17,5	3,38	9,6	18,3	6,3	0,27	0,103	3,32	0,16	2,3	0,49	0,0061	1433
17	83	190	1020	713	10,9	1,92	0,01	33,6	8,76	5,2	12,3	2,6	0,17	0,041	2,76	0,89	10,36	0,18	0,0548	908
25	58	494	774	3830	18,6	1,97	8,04	25,4	13,72	5,7	6,5	3,3	0,18	0,13	1,78	0,22	22,28	0,42	0,0615	1090
27	18	1919	637	1717	116,7	4,29	7,19	10,9	2,68	8,1	13,6	11,1	0,11	0,39	1,09	0,21	7,73	0,3	0,1042	5192
28	27	3157	308	2462	4,9	6,22	9,43	13,1	2,5	8,7	17,4	16	0,11	0,61	1,15	0,14	5,49	0,17	0,128	5680
29	62	1459	416	642	22,2	5,71	0,04	12,6	9,37	8,6	27,5	10,1	0,19	0,34	1,68	0,29	16,75	1,67	0,0133	5088
30	34	463	137	150	6,4	1,48	0,01	4,9	2,2	3,3	3,9	6,1	0,06	0,15	0,83	0,12	4,23	0,6	0,0204	1489
33	122	3826	467	1082	15,9	17,6	0,03	13,3	4,81	13,7	17,6	8,5	0,18	1,02	1,97	0,34	3,69	1,87	0,0149	15071
34	40	1174	225	453	19,6	4,95	0,03	7,5	2,1	5,5	9,4	9,9	0,12	0,43	0,89	0,26	5,11	0,48	0,0051	4455
35	110	2821	779	917	5,4	30,3	0,01	35	2,8	9,2	14,6	9,3	0,04	2,78	0,93	0,14	7,4	0,51	0,0077	11748
36	37	1657	376	2199	8,6	5,73	9,76	13,1	5,7	21,3	16	6,3	0,27	0,41	2,5	0,13	8,22	0,27	0,0696	4852

Таблица А.4 – Химический состав снеговой воды фонового района (мкг/л)

Название элемента	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Li	Ba	Sr	P	B	Mn	Ni	Cr	Be	Cu	Pb	Zn	As	Cd	F
Содержание (мкг/л)	60	498	604	523	19	2,1	0,12	18	3,73	3,13	3	3,27	0,19	0,054	1,95	0,44	8,9	0,092	0,06	700



## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(справочное)

Таблица Б.1 – Химический состав твердого осадка снега 2013 года (мг/кг)

Проба	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Na	Li	Ba	Sr,	P	B	Mn	Ni	V	Cr	Be	Cu	Pb	Zn	As	Cd	F
1	235000	153000	14000	53000	58000	5700	110	530	530	960	380	1020	130	290	170	11	390	69	160	5	3	550
2	227000	134000	11000	42000	51000	4300	110	470	430	740	320	930	130	260	140	9,8	420	72	160	24	3	870
3	246000	141000	13000	45000	56000	4000	110	420	470	910	300	1020	140	240	160	9,6	440	53	130	13	2,1	800
4	268000	125000	13000	38000	61000	5500	91	480	440	900	320	930	140	260	140	10	340	31	110	14	2,4	690
5	235000	124000	15600	33000	106000	13000	84	650	450	1270	190	1550	110	230	140	7,3	350	50	140	12	1	1500
6	257000	135000	8200	32000	56000	1600	110	340	380	960	360	800	120	280	150	9,4	390	30	100	23	2,3	940
7	245000	129000	9400	33000	41000	5300	92	480	410	1210	200	690	100	220	150	7,4	380	52	130	10	2,1	890
8	181000	172000	7000	18000	31000	4000	43	290	180	710	150	410	260	160	93	6,9	180	72	110	29	2,1	12300
9	227000	133000	8300	27000	50000	4100	62	320	380	680	260	720	130	260	150	8,4	370	48	110	10	2,1	1900
10	241000	153000	11000	33000	62000	3800	87	380	440	1010	300	860	150	280	170	9,7	420	49	140	14	2	2400
11	208000	144000	11000	47000	56000	4000	110	460	400	760	270	1000	140	240	150	8,8	340	52	120	13	2,3	840
12	200000	154000	8400	24000	61000	4200	69	310	330	890	210	680	190	210	140	7,6	260	63	110	18	1,6	5800
13	240000	112000	24000	63000	37000	20000	92	710	410	870	180	800	94	150	200	5,8	190	47	130	5	1,3	930
14	117000	164000	5800	13000	20000	6000	28	240	180	530	55	400	220	110	100	5,1	120	66	62	30	1,8	14000
15	181000	152000	11000	20000	66000	7000	71	430	200	800	100	700	230	170	100	7	240	86	190	5	1,7	16000
17	195000	148000	10000	30000	36000	12000	33	380	190	750	72	410	210	120	85	5,5	130	65	94	15	1,7	12000
18	240000	127000	16000	42000	31000	22000	38	600	250	700	51	520	170	93	78	4,3	86	57	79	5	1,7	7500

Окончание таблицы Б.1

Проба	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Na	Li	Ba	Sr	P	B	Mn	Ni	V	Cr	Be	Cu	Pb	Zn	As	Cd	F
19	222000	172000	14000	36000	49000	7100	63	510	310	880	250	910	220	170	130	8,5	200	74	130	12	1,2	5800
20	236000	143000	15000	49000	44000	15000	62	620	300	930	170	720	170	160	140	6,9	190	57	110	13	1,5	7300
21	164000	95300	7000	20000	21000	3000	66	370	220	680	110	400	120	120	80	5,6	200	39	78	5	2,2	4500
22	152000	163000	8100	20000	34000	6400	32	340	210	1070	100	460	200	160	93	6,4	150	59	80	8	1,1	8800
23	133000	142000	5400	11000	24000	4000	33	240	160	560	65	360	220	130	77	5,7	150	190	150	37	2	13000
24	208000	149000	11000	31000	48000	6000	62	440	270	890	140	820	180	180	120	7,7	240	68	120	32	1,9	5200
25	178000	147000	7000	13000	24000	9000	32	330	170	620	47	290	250	94	110	5	110	58	110	10	1,7	13000
26	126000	98600	4000	7900	14000	4400	23	220	160	520	33	200	150	77	49	3,9	110	440	70	10	2,3	20000
27	129000	232000	6000	12000	18000	6800	21	190	140	560	40	230	360	120	65	5,9	110	89	100	62	2,3	24000
28	160000	200000	9300	15000	20000	12000	41	240	120	320	41	300	280	81	51	5,8	82	66	98	59	1,5	22000
29	131000	231000	7000	11000	20000	7000	29	180	120	770	38	230	350	92	62	6,4	92	89	120	48	2,9	27000
30	123000	241000	5100	9200	24000	6600	30	200	130	510	38	280	270	110	70	6,6	140	102	110	52	2,2	18000
31	154000	127000	9800	18000	27000	13000	31	400	230	760	45	410	170	110	81	3,8	100	58	110	12	2,1	8100
32	50300	293000	1700	4500	8700	2500	21	70	70	390	22	81	300	78	34	5,5	69	77	73	95	2,6	45000
33	76500	243000	3100	7000	13000	4000	28	130	100	380	33	140	260	110	42	6,9	78	70	90	75	2,2	42000
34	125000	207000	3400	6600	18000	3400	24	140	110	590	29	200	280	95	65	6,9	100	74	100	35	2,6	25000
35	120000	147000	4300	6900	12000	7000	84	150	120	370	29	200	240	62	86	12	67	50	86	30	3,1	40000
36	221000	191000	12000	33000	42000	5000	110	250	250	710	280	540	230	220	120	12	300	68	140	33	2,4	12000

Таблица Б.2 – Химический состав твердого осадка снега 2014 года (мг/кг)

Проба	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Na	Li	Ba	Sr,	P	B	Mn	Ni	V	Cr	Be	Cu	Pb	Zn	As	Cd	F
1	208000	127000	7100	28000	47000	3800	120	260	240	570	200	580	110	220	140	7,6	380	61	64	15	0,5	1300
2	240000	160000	8600	36000	48000	2900	140	270	270	1140	280	650	140	260	160	9,5	370	44	47	12	3	1000
7	194000	127000	7300	29000	51000	1600	120	280	280	580	240	630	140	300	150	7,7	570	76	160	21	8	1200
8	99000	138000	4500	6800	35000	4500	37	160	46	400	27	270	170	79	65	4,5	100	56	65	12	0,5	8800
10	81000	65000	4300	5400	45000	4400	42	260	100	490	19	280	67	64	46	2,6	120	49	24	3	0,5	4000
12	128000	118000	4900	17000	56000	2200	79	220	210	570	140	530	150	150	82	5,6	220	39	27	19	0,5	5800
15	104000	135000	5000	9000	49000	2500	81	160	100	430	75	430	210	140	68	5,9	210	93	85	10	0,5	13500
17	119000	215000	4300	8600	23000	3300	39	90	57	360	34	250	250	90	51	7,7	98	50	46	32	0,5	12500
18	121000	285000	4200	11000	30000	3600	57	130	69	390	77	320	300	130	68	9,6	150	82	120	32	0,5	7800
19	117000	150000	4900	12000	19000	6200	47	190	84	390	49	270	106	78	38	4,7	97	40	33	9	0,5	5800
20	147000	133000	7100	17000	37000	3700	86	240	180	710	110	540	230	180	110	6,7	260	86	120	9	0,5	5300
21	248000	138000	10000	33000	34000	16000	120	330	180	580	120	480	130	130	91	5,6	130	42	44	9	0,5	3700
22	240000	182000	12000	30000	31000	20000	70	510	180	450	45	380	220	120	59	7,2	110	72	74	8	0,5	9800
29	164000	160000	11000	24000	27000	11000	65	300	100	390	37	300	210	94	54	5,9	83	51	48	22	0,5	11300
31	240000	168000	12000	33000	53000	13000	88	410	270	490	180	600	110	200	140	7,9	310	44	79	4	0,5	9900
32	35000	267000	1400	4000	8000	2300	38	50	21	140	22	110	320	100	25	7,7	77	64	61	48	0,5	37500
33	46000	324000	2300	4500	9000	2200	33	53	14	210	22	140	230	110	26	8,3	53	40	68	51	0,5	24800
34	58000	240000	1700	3200	10000	1300	21	56	20	290	20	130	200	72	25	7,2	60	79	120	25	0,5	19500
36	150000	306000	8400	16000	30000	5600	56	190	72	440	57	350	270	130	110	8,4	140	58	75	21	0,5	15300

Таблица Б.3 – Химический состав твердого осадка снега 2015 года (мг/кг)

Проба	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Na	Li	Ba	Sr,	P	B	Mn	Ni	V	Cr	Be	Cu	Pb	Zn	As	Cd
6	259000	132000	10100	39600	59000	1500	130	450	740	670	410	800	110	280	120	10	270	33	120	5	3
7	249000	129000	8400	40900	42700	1200	110	470	580	670	320	660	100	300	110	10	240	46	170	6	3
12	258000	121000	9900	36700	40500	4300	100	520	610	760	280	640	83	240	110	9,1	190	36	180	7	3
14	78000	306500	2600	4500	13400	2400	41	130	140	280	31	130	120	81	32	8,5	60	37	160	13	3
15	95000	161000	8900	14400	70700	5300	6	310	130	480	57	600	92	180	80	5,1	140	54	190	11	3
17	249000	129000	8400	40900	42700	1200	110	470	580	670	320	660	100	300	110	10	240	46	170	6	3
25	291000	119200	12700	18300	31100	19000	73	750	210	570	46	230	60	75	64	3,5	76	36	160	4,6	3
27	49500	354000	2500	4500	11500	1900	37	110	77	250	33	130	110	69	30	8,9	63	61	170	24	3
28	289500	94500	16000	29600	23300	19100	49	940	260	550	24	240	50	57	40	3,6	30	21	99	8,3	3
29	131000	284000	4900	10500	22700	2400	65	210	190	470	140	200	110	140	61	9,8	110	46	140	19	4
30	75800	233000	4500	5500	12800	3900	35	150	52	280	25	150	98	55	34	6,9	77	50	130	12	3
33	116000	186000	7400	8200	79600	6400	35	240	110	630	36	440	74	120	68	4,6	110	46	200	16	3
34	77600	310000	3500	5900	12600	5000	37	140	52	310	33	130	164	79	34	9,9	53	65	160	22	3
35	92700	274000	3000	5300	15500	1900	28	140	72	420	26	140	99	59	31	9	63	41	140	13	3
36	231000	167000	7900	29000	45100	2300	111	290	550	860	410	590	110	380	140	13	250	32	90	6	3

**ПРИЛОЖЕНИЕ В**

(справочное)

Таблица В.1 – Химический состав твердого осадка снега фонового района (мг/кг)

Название элемента	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Na	Li	Ba	Sr	P	B
Содержание элемента в пробе	108666	111000	4700	11466	40000	4266	56	223	230	610	110

Таблица В.2 – Химический состав твердого осадка снега фонового района (мг/кг)

Название элемента	Mn	Ni	V	Cr	Be	Cu	Pb	Zn	As	Cd	F
Содержание элемента в пробе	360	107	97	55	4.3	145	42.6	110	10	0,5	5200

Таблица В.3 – Химический состав макроэлементного состава снеговой воды (мг/л)

Проба	SiO <sub>2</sub>	HCO <sub>3</sub>	Cl	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	K	Na	Ca	Mg
1	1,14	37,45	1,21	6,60	0,50	0,016	1,11	2,14	10,30	1,95
2	0,13	6,22	1,10	6,00	0,65	0,017	0,25	0,60	4,20	0,91
3	1,32	19,52	0,88	7,30	0,52	0,011	1,09	1,00	6,00	1,22
4	0,19	7,32	0,50	4,10	0,72	0,024	0,16	0,50	3,50	0,55
5	0,35	17,57	0,66	3,50	0,31	0,016	0,70	0,83	5,50	0,12
6	0,12	11,47	0,72	5,60	0,86	0,034	0,26	0,73	5,50	0,43
7	0,57	14,64	1,54	14,50	0,79	0,031	2,10	1,24	6,40	1,28
8	0,57	25,01	0,88	4,10	0,35	0,005	0,91	2,70	6,40	1,58
9	0,04	9,76	0,61	2,90	0,79	0,011	0,13	0,31	2,60	0,36
10	0,64	22,94	0,83	5,80	0,44	0,005	0,82	1,70	8,30	0,73
11	0,81	13,79	0,83	3,00	0,36	0,010	0,26	0,36	3,60	1,03
12	0,32	11,22	0,99	6,00	0,46	0,008	0,64	1,03	4,20	0,61
13	1,30	46,73	0,77	5,80	0,22	0,021	1,26	2,30	11,30	3,02
14	0,09	4,88	0,44	0,90	0,54	0,005	0,24	1,12	1,80	0,33
15	0,08	5,73	0,77	4,80	0,68	0,036	0,65	1,39	4,10	0,14
16	1,30	46,73	0,77	5,80	0,22	0,021	1,26	2,30	11,30	3,02

## Окончание таблицы В.3

Проба	SiO <sub>2</sub>	HCO <sub>3</sub>	Cl	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	K	Na	Ca	Mg
17	0,48	21,47	0,77	3,50	0,50	0,021	0,64	2,03	7,10	0,43
18	0,13	9,52	1,10	3,50	0,62	0,022	1,29	1,75	3,90	1,03
19	0,41	15,86	1,21	4,80	0,46	0,018	1,35	1,86	4,90	0,85
20	0,31	13,54	2,04	6,00	0,84	0,023	1,35	3,25	5,03	0,85
21	0,33	12,32	0,77	4,10	0,70	0,017	1,45	1,30	4,00	0,79
22	1,16	45,14	0,77	6,00	0,30	0,012	1,22	3,16	12,30	2,01
23	0,17	4,39	0,61	4,10	0,50	0,009	0,36	1,42	2,80	0,24
24	0,43	9,27	0,39	4,10	0,05	0,012	0,52	1,00	3,00	0,18
25	0,35	18,67	1,43	3,10	0,64	0,012	0,53	2,93	4,60	0,79
26	0,08	8,66	0,66	2,90	0,62	0,015	0,44	0,76	1,30	0,43
27	0,10	7,08	1,38	2,10	0,75	0,026	0,60	3,52	2,63	0,43
28	0,15	9,15	0,66	3,50	0,56	0,015	0,53	4,49	3,30	0,49
29	0,26	6,10	0,66	5,40	0,39	0,012	0,84	3,77	3,80	0,43
30	0,16	11,35	0,88	2,90	0,41	0,004	0,16	1,20	1,52	0,91
31	0,15	7,56	1,10	2,90	0,43	0,012	0,43	3,55	2,30	0,73
32	0,76	14,64	0,88	6,60	0,38	0,075	2,67	17,01	8,98	1,29
33	0,57	13,79	1,10	6,00	0,28	0,021	1,42	10,73	7,80	1,06
34	0,23	11,10	0,83	3,50	0,72	0,012	0,56	2,46	2,40	0,43
35	0,55	18,30	0,50	5,80	0,40	0,072	1,20	9,92	6,60	1,09
36	0,22	5,37	0,50	3,70	0,36	0,009	0,49	2,75	3,70	0,30