

## REFERENCES

1. Sun L., Sneller A., Kwon P. ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-containing composites with near-zero coefficient of thermal expansion fabricated by various methods: Comparison and optimization. *Composites Science and Technology*, 2008, vol. 68, pp. 3425–3430.
2. Evans J.S.O. Negative thermal expansion materials. *The Royal Society of Chemistry, Dalton Trans.*, 1999, pp. 3317–3326.
3. Yang X., Cheng X., Li H., Xu J., Sun X. Thermal and electric conductivity of near-zero thermal expansion ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/ZrO<sub>2</sub> composites. *Journal of Ceramic Society of Japan*, 2008, vol. 116, pp. 471–474.
4. Mary T.A., Evans J.S.O., Vogt T., Sleight A.W. Negative Thermal Expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. *Science*, 1996, vol. 272, pp. 90–92.
5. Kulkov S.N., Dedova E.S., Gubanov A.I. Issledovanie fazovykh prevrashcheniy pri sinteze volframata tsirkoniya [Investigation of phase transformation at synthesis of zirconium tungstate]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeny. Fizika – Russian Physics Journal*, 2013, vol. 56, no. 12/2, pp. 151–155.
6. Young R.A. *The Rietveld Method*. New York, Oxford University Press, 1995. 298 p.
7. Saltykov S.A. *Stereometricheskaya metallografiya* [Stereometric metallography]. Moscow, Metallurgiya, 1970. 376 p.
8. Evans J.S.O., David W.I.F., Sleight A.W. Structural investigation of the negative-thermal-expansion materials ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. *Acta Crystallographica*, 1999, vol. B55, pp. 333–340.
9. Xing Q., Xing X., Yu R., Du L., Meng J., Luo L., Wang D., Liu G. Single crystal growth of ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> by hydrothermal route. *Crystal Growth*, 2005, vol. 283, pp. 208–214.
10. Chang L.L.Y., Scrogger M.G., Phillips B. Condensed phase relations in the systems ZrO<sub>2</sub>-WO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> and HfO<sub>2</sub>-WO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>. *The Journal of the American Chemical Society*, 1967, vol. 50 (4), pp. 211–215.
11. Mayer C., De Vandepierre L. Processing Effects on Microstructure observed during Densification of the NTE-Compound ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. *Crystal Engineering*, 2002, vol. 5, pp. 469–478.

УДК 87.17

## ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СНЕЖНОГО ПОКРОВА И АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ В ГОРОДЕ БРАТСКЕ

**Янченко Наталья Ивановна,**

д-р техн. наук, доцент, ведущ. науч. сотр. Национального исследовательского Иркутского государственного технического университета, Россия, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, д. 83; профессор Сибирской академии права, экономики и управления, Россия, 664025, г. Иркутск, ул. Сурикова, д. 21. E-mail: fduescn@bk.ru

**Яскина Ольга Леонидовна,**

ведущий аэро-химик Братского центра по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, Россия, 664082, г. Братск, ул. Набережная, д. 3. E-mail: olgyaskina@yandex.ru

Актуальность работы определяется тем, что распространение и распределение выбросов техногенных загрязняющих веществ в атмосфере, атмосферных выпадениях, снежном покрове представляет реальную угрозу для здоровья и качества жизни населения, функционирования природных экосистем и обусловлены, прежде всего, несовершенством технологий.

**Цель работы:** изучение особенностей элементного состава фильтра снеговой воды, твердого осадка снега в зоне выбросов промышленной площадки Братска.

**Методы исследования:** снегохимическая съемка, системный отбор проб осадков дождя и снега; аналитические методы исследования: ИСП-МС, рентгенофазовый анализ (рентгеновский порошковый дифрактометр XRD -7000 SHIMADZU) и исследование на сканирующем электронном микроскопе JEOL JIB-Z4500 с энергодисперсионным детектором Oxford X-Max80, фотометрический метод.

**Результаты:** проведено сравнение микроэлементного состава фильтра снеговой воды Братска с региональными значениями, с нормативными данными содержания элементов в питьевой воде и сравнение микроэлементного состава твердого осадка снега с кларками элементов в земной коре; отмечено влияние твердых и газообразных выбросов алюминиевого завода и теплоэнергетического комплекса; показана зависимость изменения содержания фтора в осадках дождя от количества осадков и динамика суточной интенсивности поступления фтора с осадками дождя и снега.

**Ключевые слова:**

Снежный покров, атмосфера, фтор, микроэлементы, твердый осадок снежного покрова, производство алюминия, теплоэнергетика, осадки дождя и снега.

Обеспечение экологической безопасности производств на основе оценки качества воздуха может быть достигнуто путем исследования особенностей поведения химических элементов в снежном по-

крове и атмосферных осадках. В Братске основными антропогенными источниками загрязнения атмосферы являются ОАО «РУСАЛ – Братский алюминиевый завод» (БрАЗ, крупнейший в мире завод

по производству первичного алюминия, 1 млн т алюминия в год), ООО «БЗФ» (завод по производству ферросплавов), филиал ОАО Группа «Илим» (производство целлюлозы по сульфатному способу), предприятия теплоэнергетики и автотранспорт. В атмосферу города поступают различные газообразные и твердые выбросы. Определение отдельных элементов в снеговом покрове позволяет провести ориентировочную оценку уровня загрязнения атмосферного воздуха в зимний период, установить районы рассеивания выбросов, предположить возможное дальнейшее загрязнение почвы и гидросферы [1–3], но возможна оценка качества атмосферы и по многим другим объектам окружающей среды [4].

#### Объекты и методы исследования

*Снежный покров.* В 2010, 2013 гг. ИрГТУ провел отбор проб снежного покрова в Братске, в соответствии с рекомендациями «Руководство по контролю загрязнения атмосферы» [1–3], отбор выполнен в разных направлениях от основной промышленной площадки Братска, но преимущественно в северо-восточном направлении в соответствии с основным переносом воздушных масс [5]. При исследовании снежного покрова в начале марта 2013 г. первая точка отбора проб расположена на границе санитарно-защитной зоны БрАЗа (проба № 1 – 3 км от БрАЗа), вторая и третья – в Центральной части города (проба № 2 – 10, № 3 – 11 км), четвертая – в удаленной части города (проба № 4 – 26 км, п. Падун). Подготовка проб к химическим анализам проводилась в аккредитованной лаборатории Братска и включала таяние снега при комнатной температуре, фильтрацию снеговой воды, высушивание твердого остатка снега (ТОС). Также проведен отбор снежного покрова в Тункинской долине (проба № 5 – улус Улбугай) республики Бурятия. Тункинская долина характеризуется отсутствием промышленных предприятий, и данные по содержанию элементов можно принять как региональные фоновые для Байкальского региона. В Тункинской долине на границе с Монголией в п. Монды расположена фоновая станция Лимнологического института СО РАН, входящая в программу EANET.

В 2013 г. содержание элементов в фильтрате снеговой воды и твердом осадке снега определяли методом ИСП-МС в Лимнологическом институте СО РАН (г. Иркутск), в 2010 г. – в институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск) (проба № 6 – 26 км, п. Южный Падун). Для определения вещественного состава пыли неорганизованного газоотсоса, отобранной на крыше корпуса БрАЗа («фонарь»), твердого осадка снежного покрова выполнен рентгенофазовый анализ (рентгеновский порошковый дифрактометр XRD-7000 SHIMADZU) и исследование на сканирующем электронном микроскопе JEOL JIB-Z4500 с энергодисперсионным детектором Oxford X-Max80.

*Осадки дождя и снега.* Братский центр по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (БЦГМС) проводит систематический отбор проб атмосферных осадков на расстоянии 25...26 км от БрАЗа в соответствии с руководящими документами Росгидромета [3]. Однако в этих «суточных» пробах БЦГМС осуществляет только оперативный химический контроль pH, без измерения фтора. Материалом для настоящей статьи послужили данные по содержанию фтора в атмосферных осадках, отобранных в 2009–2013 гг. Определение фтора в осадках дождя, снега и снежного покрова выполнили в аккредитованных лабораториях Братска и Иркутска. Известно, что данные по макро составу месячной пробы атмосферных осадков, отобранных в Братске, публикуются в «Ежегодных данных по химическому составу осадков...», но без указания содержания ионов фтора [6].

#### Результаты и обсуждение

Проведено сравнение содержания микроэлементов в фильтрате снеговой воды Братска с содержанием микроэлементов в снежном покрове Байкальского региона (Тункинская долина), в байкальской воде, в питьевой воде для того, чтобы понять, есть ли техногенное загрязнение снежного покрова в Братске. Для обсуждения результатов выбрали элементы, которые отражают деятельность БрАЗа, ОАО «Илим», предприятий теплоэнергетики. Это элементы (пробы № 2, 3, 4), содержание которых в 10 раз выше, чем в фоновом районе (проба № 5, таблица, рис. 1) (количество раз): В (6–13), Na (4–66), Mg (9–14), Al (8–27), Ca (21–64), V (19–85), Mn (9–18), Ga (5–36), Ge (6–13), As (7–19), Sr (18–23), Mo (8–29), Cd (7–15), Sb (5–11), Ba (26–36), W (8–36). Результаты исследования пробы № 1 не сравнивали с результатами, полученными в Тункинской долине, потому что проба № 1 отобрана в санитарно-защитной зоне БрАЗа. По данным Е.Г. Язикова типоморфными элементами для предприятий теплоэнергетики являются: Na, Ba, Sb, La, Sm, Yb, Lu, U [7], но в фильтрате снеговой воды Братска нет превышений в 10 раз по таким элементам как La, Sm, Yb, Lu, U. В данной работе не указываются сведения о распределении бериллия.

Известно, что снежный покров – элемент гидрологического цикла, т. к. снеговая вода поступает и в поверхностные воды. Братский и Иркутский (г. Шелехов) алюминиевые заводы расположены в районах ГЭС ангарского каскада. Ангара – единственная река, вытекающая из Байкала. Как указывает В.Н. Синюкович со ссылкой на работу И.Н. Иванова [8], «доля байкальского стока в створе Братской ГЭС составляет 62 %», и в связи с этим нами проведено сравнение фильтрата снеговой воды Братска с составом байкальской воды. Элементы, содержание которых в 10 раз и более превышает их содержание в байкальской воде, приведены в таблице.

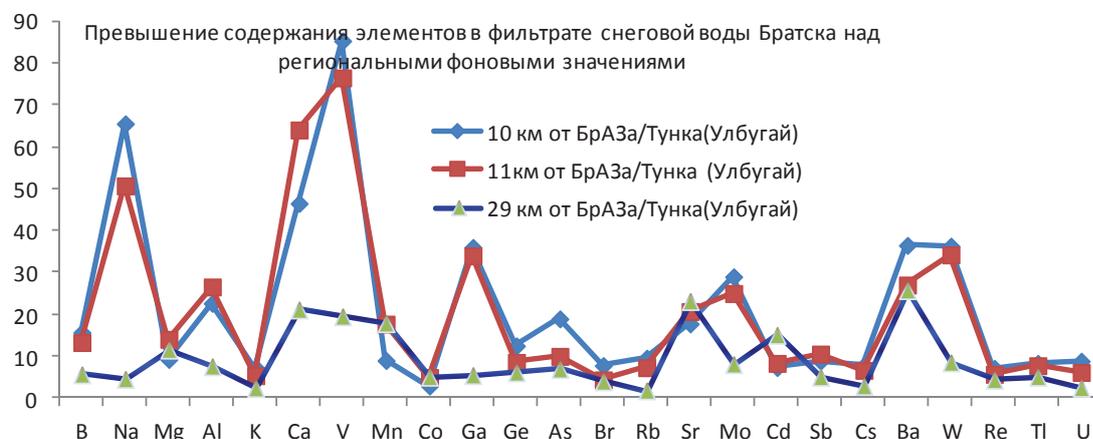
**Таблица.** Место отбора проб снежного покрова. Элементы фильтрата снеговой воды Братска, содержание которых в 10 раз и более превышает их содержание в фильтрате снеговой воды Тункинской долины, в байкальской воде

Номер пробы	Место отбора проб снежного покрова в северо-восточном направлении от БрАЗа	Источники техногенных выбросов	Элементы, содержание которых в 10 раз и более превышает их содержание в фоновом районе	Элементы, содержание которых в 10 раз и более превышает содержание в байкальской воде
1	3 км от БрАЗа (2013 г.)	БрАЗ, ООО «БЗФ», Автотранспорт	Al, V, Ni, Mo, W, Na, Cd, Mn, Tl, Ca, Mg, Ge, Sr, Ga, Re, Ta, Hf	Al, Mn, Ga, Tl, Cd, V, Cs, Ni, Ge
2	10 км (Ц. Братск) (2013 г.)	Автотранспорт, Галачинская ТЭЦ, БрАЗ	V, Na, Ca, Ba, W, Ga, Mo, Al, As, Sr, B, Ge	Ga, Al, Mn, Tl, Cs, Ge
3	11 км (Ц. Братск) (2013 г.)	Автотранспорт, Галачинская ТЭЦ, БрАЗ	V, Ca, Na, W, Ga, Ba, Al, Mo, Sr, Mn, Mg, B, Sb	Mn, Al, Ga, Tl, Cs
4	26 км (п. Падун) (2013 г.)	ТЭЦ 7, ОАО Группа «Илим», БрАЗ	Ba, Sr, Ca, V, Mn, Cd, Mg	Mn, Al, Ga, Cd, Cs
5	Улбугай	Нет техногенных источников	–	Mn
6	26 км (п. Падун) (2010 г.)	ТЭЦ 7, ОАО Группа «Илим», БрАЗ	Cd, Ba, Ni, V, Hf, Sb, Ca, Mn, Sr, Mg	Al, Mn, Ga, Cd

Также проведено сравнение содержания элементов в фильтрате снеговой воды на расстоянии 26 км от БрАЗа (2013 г., проба № 4) и в фильтрате снеговой воды на расстоянии 25 от БрАЗа (2010 г., проба № 6), т. к. считаем, что в данном случае это примерно одна и та же точка отбора, но разные годы. Обращает на себя внимание следующий факт, что в фильтрате снеговой воды 2013 г. содержание Ni уменьшилось в 17 раз, а содержание Hf в 14 раз по сравнению с 2010 г. (место отбора проб примерно одно и то же, крупных техногенных источников нет).

Сравнение содержания элементов в фильтрате снеговой воды Братска с содержанием элементов в питьевой воде. В связи с тем, что отсутствуют нормативы качества снеговой воды, мы провели сравнение концентраций элементов в пробах № 1, 4, 5 с предельно-допустимыми концентрациями элементов в питьевой воде [9]. Для проб № 1, 4, 5 ряд элементов приведен в порядке увеличения соотношения – концентрации элемента в фильтрате снеговой воды/ПДК элемента в питьевой воде. Проба № 1: U (0,0002), W (0,0017), Mo (0,0018), Co (0,002), Sr (0,0033), Ba (0,0093), Mg (0,0112), As (0,016), B (0,0162), Sb (0,02), K (0,025), Na (0,061), V (0,099), Rb (0,105), Ni (0,175), Cd (0,23), Br (0,295), Mn (0,31), Tl (0,43), Ca (0,7143), Al (22,5). В скобках указано соотношение концентраций. Проба № 4: U (0), Mo (0,0003), W (0,0003), Co (0,0013), Ni (0,0015), Sr (0,0055), Mg (0,0062), Na (0,0065), V (0,0066), B (0,0098), As (0,013), K (0,0176), Sb (0,018), Ba (0,0271), Rb (0,04), Cd (0,09), Tl (0,09), Mn (0,178), Br (0,195), Al (0,48), Ca (0,6857). Проба № 5: U (0), W (0), Co (0,0002), Sr (0,0002), Mo (0,0002), V (0,0003), Mg (0,0005), Ba (0,0011), Na (0,0014), Ni (0,0015), B (0,0017), As (0,0019), Sb (0,0036), Cd (0,009), K (0,0076), Mn (0,01), Tl (0,018), Rb (0,023), Ca (0,6857), Br (0,195), Al (0,065).

Элементный и вещественный состав твердого осадка снежного покрова Братска и сравнение с кларками элементов в земной коре. Известно, что в состав сырья в технологии БрАЗа входят такие макрокомпоненты, как: Al, Na, в меньшей степени – K, Mg, Ca. Проведено сравнение содержания этих элементов в ТОС с кларками этих элементов в земной коре. Так, в пробах 1–4 содержание Al в ТОС превышает кларковые величины в 1,2–3,7 раз, в наибольшей степени (в 3,7 раза) на границе санитарно-защитной зоны БрАЗа (проба № 1). С учетом того, что в процессе электролиза применяются самообжигающиеся аноды, состоящие из углеродсодержащего материала, также происходит восстановление кремния углеродным материалом на ООО «БЗФ» и в зимнее время интенсивно работают предприятия теплоэнергетики,



**Рис. 1.** Превышение концентраций элементов в фильтрате снеговой воды на расстоянии 10, 11, 26 км от БрАЗа по сравнению с содержанием элементов в фильтрате снеговой воды Тункинской долины (улус Улбугай)

рассмотрены элементы, характерные для технологий сжигания угля. По данным Е.Г. Языкова [7], такие элементы, как Na, Ba, Sb, La, Sm, Yb, Lu, Ta, U, являются типоморфными и отражают выбросы топливно-энергетического комплекса. В ТОС по этим элементам превышений концентраций над величинами кларков практически нет. Также выбраны элементы I, II, III классов опасности, в соответствии с требованиями к качеству почв [10]. В пробах 1–4 установлено превышение концентраций относительно кларка [11, 12] (в скобках указано превышение) для элементов I класса опасности As (1,5–2,9), Se (2–18), Cd (6–28), Pb (1–2), F (1–32). Для элементов II класса (Co, Ni, Mo, Sb) и III класса опасности (Sr, Ba, W) превышений практически нет. В данной работе не приводятся сравнения концентрации элементов в ТОС с предельно-допустимыми концентрациями (ПДК) вредных веществ в почве [10], т. к. необходимо учитывать характер землепользования, поведение водорастворимых форм элементов, что требует проведения специальных исследований.

Можно отметить (рис. 2), что в пробах № 2–4 (жилые районы) содержание таких элементов, как Mg, Si, K, As, Se, Pb, Co, Sr, Na, Ba, La, Sm, Yb, Lu, U, выше, чем на расстоянии в пробе № 1 (3 км от БрАЗа). Можно предположить, что повышенные концентрации этих элементов в твердом осадке снежного покрова обусловлены выбросами автотранспорта и предприятий теплоэнергетики, как наиболее очевидных техногенных источников [7].

Для определения вещественного состава соединений в пыли неорганизованного газоотсоса, отобранной на крыше корпуса БрАЗа («фонарь») и в твердом осадке снега, выполнен рентгенофазовый анализ и исследование на сканирующем электронном микроскопе JEOL JIV-Z4500 с энергодисперсионным детектором Oxford X-Max80 (рис. 3, 4). Пыль содержит: оксид алюминия (корунд и др. формы), криолит, хлорит, фторид натрия, оксид кремния. Вещественный состав и элементный состав твердого осадка (рис. 3–6) снега, отобранный в марте 2011 г. на расстоянии 3 км от БрАЗа, отражает специфику воздействия производства алюминия. Осадок содержит в основном оксид алюминия (корунд и др. формы соединений алюминия и кислорода), криолит, оксид кремния.

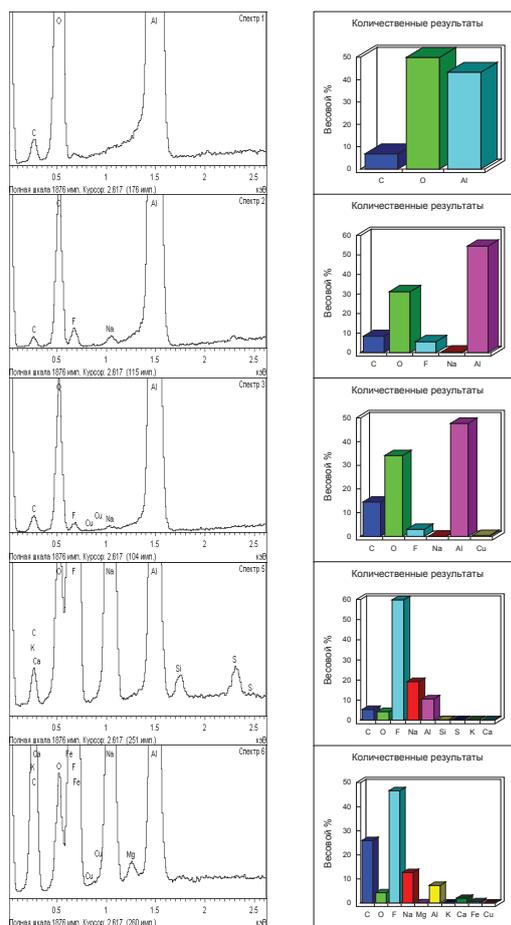
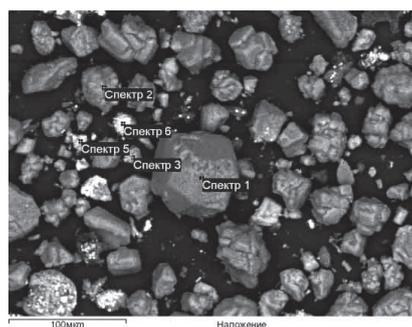


Рис. 3 Изображение и состав частиц пыли неорганизованного газоотсоса (%) БрАЗа. Размер изображения по горизонтали 400 мкм

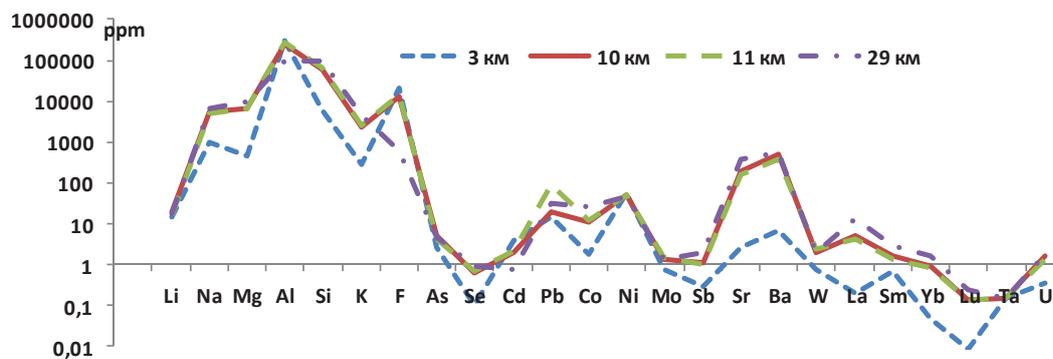


Рис. 2. Изменение концентраций элементов в твердом осадке снежного покрова на расстоянии 3, 10, 11, 29 км от БрАЗа. Логарифмическая шкала концентраций

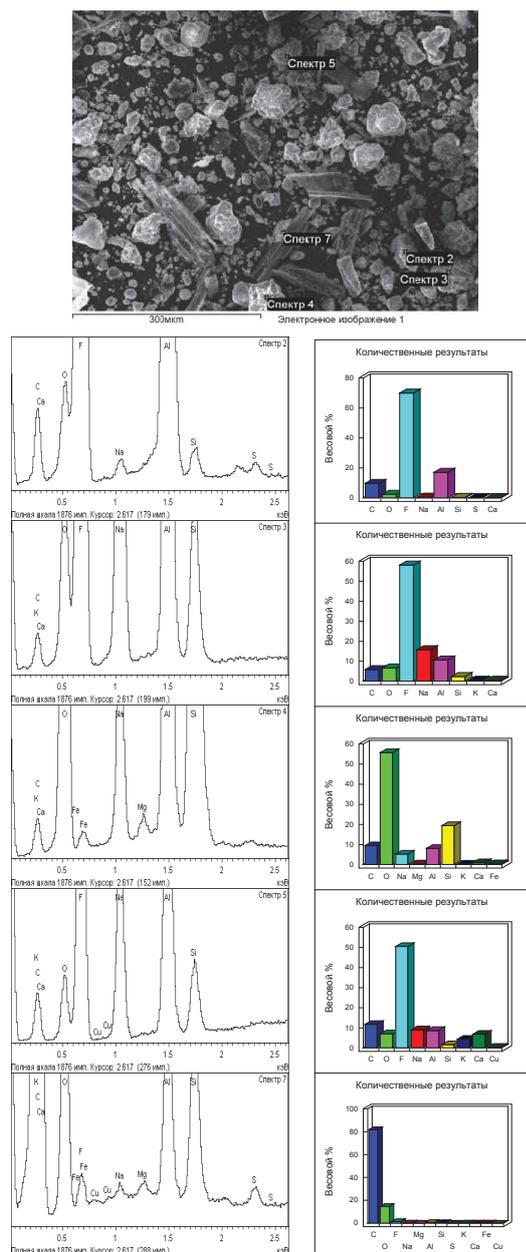


Рис. 4. Изображение и состав частиц ТОС в районе ИркаЗа. Размер изображения по горизонтали 700 мкм

Поверхность частиц пыли неорганизованного газоотсоса и частиц твердого осадка снежного покрова содержит такие элементы, как: С, О, Al, F, Na, Cu, K, Ca, Si, Mg, Fe, S (рис. 3, 4). На рис. 5 приведена фотография частицы ( $Al_2O_3$ ), имеющей в своем составе только кислород и алюминий. Частица имеет правильную форму (рис. 5). Фотография частицы, имеющей в своем составе алюминий, натрий, фтор, приведена на рис. 6.

Соотношение элементов в твердом осадке и в фильтрате снежного покрова. Условно можно считать, что процентное соотношение элементов в жидкой и твердой фазах снежного покрова отражает соотношение элементов, находящихся в газообразном состоянии (или в составе водорастворимого

аэрозоля) и в составе нерастворимых аэрозолей атмосферы. Мы выполнили следующий пересчет: например, сумму масс натрия в ТОС (мкг) и натрия в фильтрате воды (мкг) приняли за 100 %, а затем рассчитали процентное содержание натрия в ТОС и натрия в фильтрате. Установлено, что на расстоянии 3 км от БраЗа в ТОС (проба № 1) снежного покрова преобладают Be, Al, Si, Cd, Pb, в жидкой фазе – Na, Mg, K, Ca, а Li и F находятся в соотношении 1:1 (рис. 7). На расстоянии 26 км в ТОС (проба № 4) преобладают Al, Si, Pb, в жидкой фазе (%) – Na (94), Mg (64), K (78), Ca (91), Li (80), F (95).

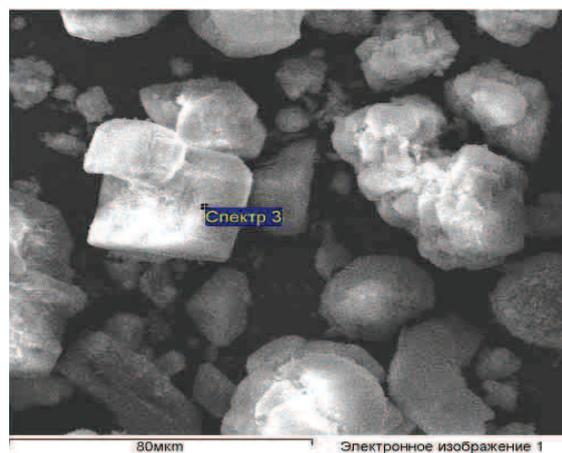


Рис. 5. Частица, имеющая в составе кислород и алюминий

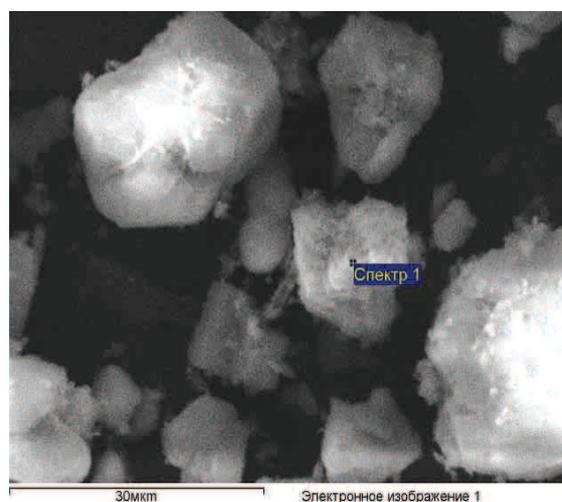


Рис. 6. Частица, имеющая в составе алюминий, натрий, фтор

Алюминий и кремний находятся в основном в твердой фазе снежного покрова, алюминий – преимущественно в форме глинозема. Если в твердых пробах содержится 29 % алюминия, то в пересчете на глинозем ( $Al_2O_3$ ) это составит 60 %, т. е. в составе ТОС вблизи завода содержится преимущественно глинозем. Глинозем – основное сырье для производства алюминия. Содержание кремния в пыли может быть связано с деятельностью завода ферросплавов. Фтор находится как в ТОС, так и фильтрате, примерно в соотношении 1:1 на расстоянии 3 и 10 км от БраЗа (54 и 46 %; 47 и 53 %), на расстоянии 11 км – 17 и 83 %, на рас-

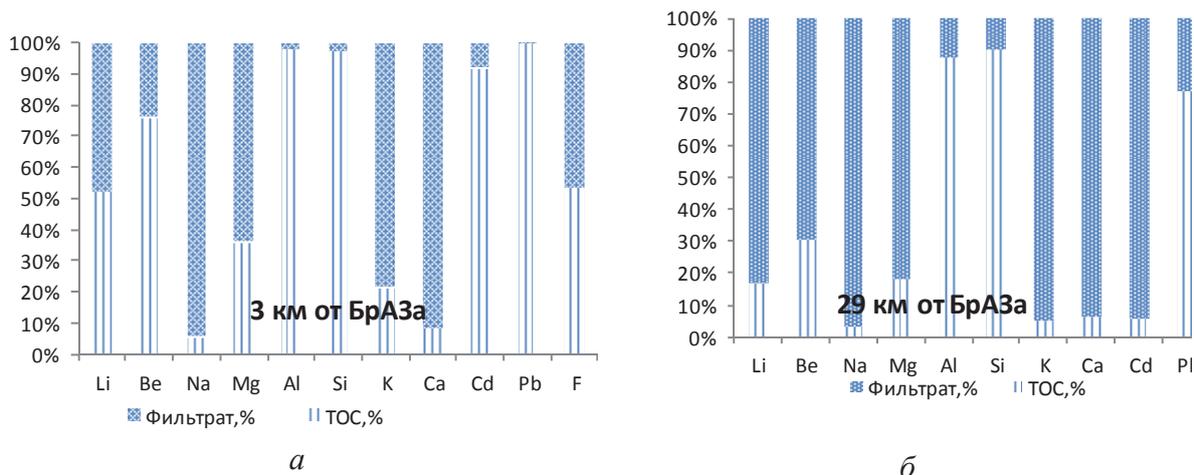


Рис. 7. Соотношение элементов (%) в ТОС и фильтрате снежного покрова: а) 3 км от БрАЗа (проба № 1); б) 26 км от БрАЗа (проба № 4)

стоянии 26 км фтор содержится в основном в фильтрате снеговой воды (5 и 95 %). Содержание Li в пробе, отобранной на границе СЗЗ зоны в фильтрате, составляет 49 % Li, а в ТОС – 51 % (рис. 7, 8), на удалении 26 км литий содержится в основном в фильтрате снеговой воды (86 и 14 %). Предполагаем, что если элемент преимущественно содержится в ТОС, следовательно, в атмосфере он находится в составе нерастворимого взвешенного вещества (пыль, аэрозоль и т. д.), если элемент находится преимущественно в жидкой фазе, то в атмосфере может находиться в форме водорастворимого аэрозоля или водорастворимого газообразного соединения.

Распределение фтора в осадках дождя и снега в городе Братске. Технология получения первичного алюминия электролитическим способом включает электролиз окиси алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в расплаве криолита (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) при температуре 960 °С. В производстве алюминия расходуются глинозем, фтористые соли (25 кг/т Al в пересчете на F), анодная масса (примерно 560 кг/т Al, содержащая 0,4...3 % серы), сода кальцинированная (в пересчете на Na 20...25 кг/т Al) [13]. В среднем на территории Братска поступает 1000000 Al т/год\*25 F кг/Al т=25[U5] тыс. т фтора с сырьем, в дальнейшем часть фтора, примерно 10 % и более, «уходит» в атмосферу. Процесс производства сопровождается образованием твердых и газообразных отходов, в составе пылегазовых выбросов также присутствуют соединения фтора. Из атмосферы соединения фтора поступают в атмосферные осадки дождя, снега и т. д. На основании анализа фтора в суточных пробах, отобранных в течение месяца, мы выполнили расчет средневзвешенной концентрации ионов фтора (C<sup>F</sup><sub>средневзвеш</sub>) в пробах дождя и снега. По данным 2009–2012 гг. установлено, что наибольший процент проб (15...33) приходится на концентрацию фтора в суточных пробах в интервале 0,25...0,30 мг/л. Известно содержание фтора в мокрых выпадениях городов: Токио – 1,7–1,9 мекГ<sup>-1</sup>; Льюис (США) –

0,3 мекГ<sup>-1</sup>; Шарлоттсвилль (США) – 0,6 мекГ<sup>-1</sup>; Лючжоу (Китай, металлургический завод) – 64 мекГ<sup>-1</sup>. По данным 2009–2013 гг. в Братске установлено, что концентрация фтора в осадках дождя и снега уменьшается с увеличением количества осадков, это наиболее характерно для летних месяцев (рис. 8) и в период снежных зим (рис. 9). Интенсивность суточной нагрузки фтора (мг/м<sup>2</sup>\*сутки) на подстилающую поверхность не имеет четкой сезонной закономерности (рис. 10). Интенсивность суточной нагрузки фтора в теплый и холодный периоды года (исключение – переходный период) в основном ниже 2мг/м<sup>2</sup>\*сутки, что сопоставимо с данными, приведенными по Пекину [14]. Общее осаждение фтора в Пекине составляет до 2000 μgm<sup>-2</sup> day<sup>-1</sup>. Наибольшие выпадения фтора отмечены в январе 1998 г., что связано с использованием угля для отопления [14].

Также по данным 2009–2011 гг. показано, что с уменьшением температуры приземного слоя воздуха (рис. 11) увеличивается содержание фтора в осадках. Это может свидетельствовать о растворении газообразных фторидов, т. к. растворимость газов в воде увеличивается при уменьшении температуры.

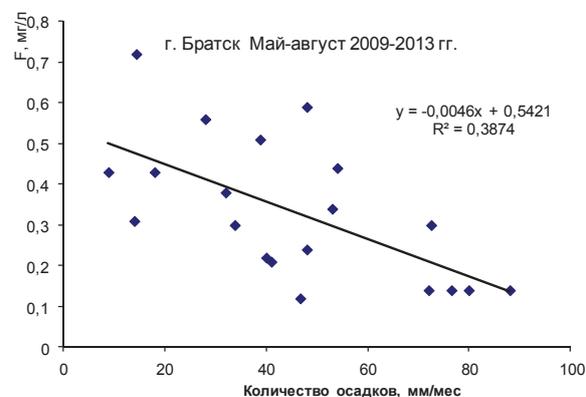


Рис. 8. Зависимость содержания фтора в осадках дождя (мг/л) от количества осадков (мм/мес), г. Братск

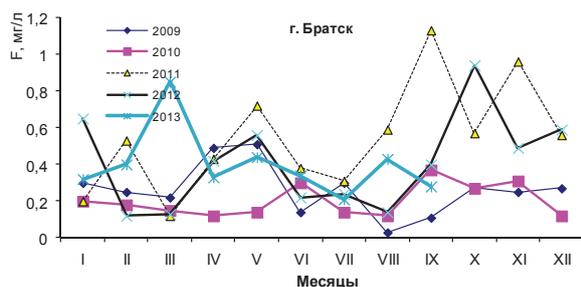


Рис. 9. Динамика содержания фтора в осадках дождя и снега (мг/л) по месяцам в 2009–2013 гг.

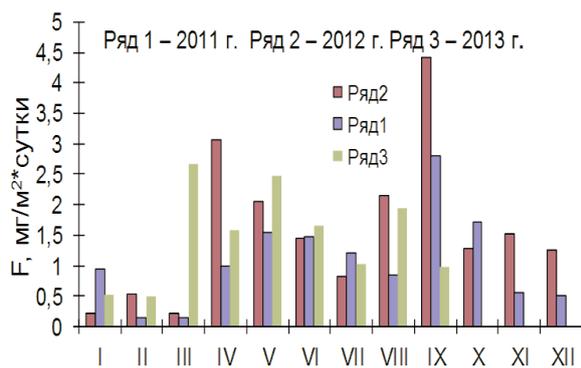


Рис. 10. Динамика интенсивности нагрузки фтора (мг/м²\*сутки) на подстилающую поверхность по месяцам, г. Братск

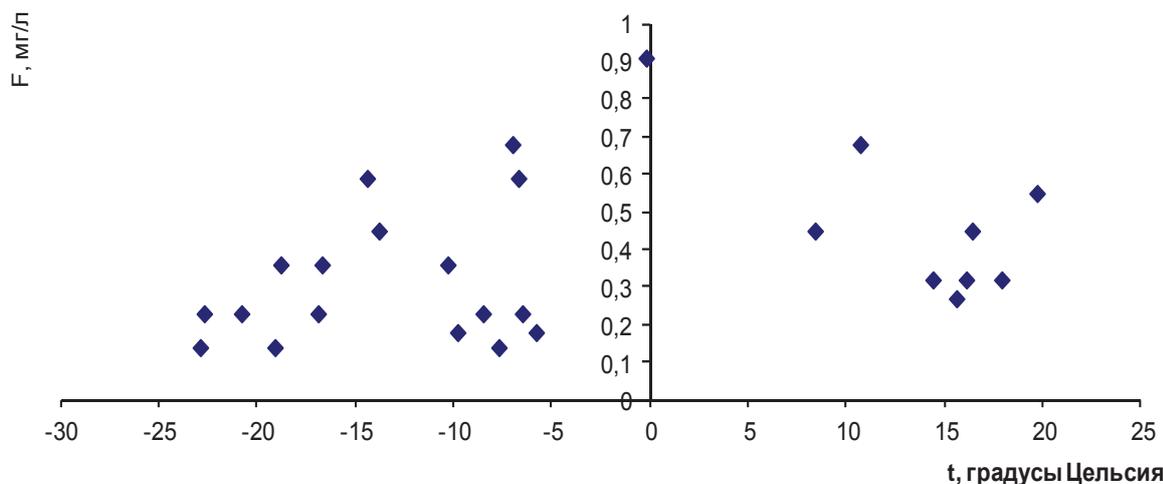


Рис. 11. Изменение содержания фтора в осадках дождя, снега (мг/л) и приземной температуры воздуха, г. Братск

Снижение негативного воздействия промышленных производств возможно разными путями [15, 16], в том числе и на основе идей «зеленой химии» [17–20].

#### Выводы

В результате снегохимической съемки в районе г. Братска проведено сравнение микроэлементного состава фильтрата снеговой воды с региональными значениями, с составом байкальской воды, с содержанием элементов в питьевой воде, а также сравнение микроэлементного состава твердого осадка снежного покрова с кларками элементов в земной коре, элементами I–III классов опасности для почвы и отмечено изменение его элементного состава по мере удаления от БрАЗа, связанное с преобладанием выбросов теплоэнергетики. Показана зависимость изменения содержания фтора в осадках дождя от количества атмосферных осадков, температуры приземного слоя воздуха, а также динамика суточной интенсивности поступления фтора с осадками дождя и снега на подстилающую поверхность по результатам наблюдений 2009–2013 гг. в г. Братске.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гос. задания № 5.1678.2011 Министерства образования и науки Российской Федерации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Василенко В.Н., Назаров И.М., Фридман Ш.Д. Мониторинг загрязнения снежного покрова. – Л.: Гидрометеиздат, 1985. – 182 с.
2. Методические рекомендации по оценке степени загрязнения атмосферного воздуха населенных пунктов металлами по их содержанию в снежном покрове и почве. – М.: ИМГРЭ, 1990. – 16 с.
3. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. РД 52.04.186–89. – М.: Госкомитет СССР по гидрометеорологии, Минздрав СССР, 1991. – 693 с.
4. Региональные биохимические особенности накопления химических элементов в зольном остатке организма человека / Т.Н. Игнатова, Н.В. Барановская, Л.П. Рихванов, А.Ф. Судь-

- ко // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 1. – С. 178–183.
5. Климат Братска / под ред. Ц.А. Швер, В.Н. Бабиченко. – Л.: Гидрометеиздат, 1985. – 168 с.
6. Свистов П.Ф., Першина Н.А., Полищук А.И. Ежегодные данные по химическому составу атмосферных осадков за 2001–2005 гг. (обзор данных). Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды РОСГИДРОМЕТ. Государственное учреждение «Главная геофизическая обсерватория им. А.И. Воейкова». – М.: Метеоагентство госгидромета, 2010. – 128 с.
7. Язиков Е.Г. Экогеохимия урбанизированных территорий юга Западной Сибири: автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. – Томск, 2006. – 47 с.

8. Иванов И.Н. Гидроэнергетика Ангары и природная среда. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1991. – 128 с.
9. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315–03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования» (утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 27 апреля 2003 г.). Дата введения 15 июня 2003 г.
10. ГОСТ 17.4.1.02–83 Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения.
11. Горонковский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. – Киев: Наукова Думка, 1987. – 829 с.
12. Особенности и факторы, влияющие на распределение металлов, редкоземельных элементов, углерода и фтора в фильтрате и в твердом осадке снежного покрова в городе Братске / Н.И. Янченко, А.Н. Баранов, Е.П. Чебыкин, С.С. Колесников, Е.Н. Воднева // Вестник ИрГТУ. – 2013. – № 10. – С. 141–148.
13. Беляев А.И., Грейвер Н.С. Основы металлургии. Т. 3. Легкие металлы. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1963. – 519 с.
14. The concentrations and sources of fluoride in Atmospheric depositions in Beijing, China / Y.W. Feng, N. Ogura, Z.W. Feng, F.Z. Zhang, H. Shimizu // Water, Air, and Soil Pollution. – 2003. – V. 45. – P. 95–107.
15. Янченко Н.И., Баранов А.Н., Макухин В.Л. Распределение фтора в зоне влияния алюминиевого завода // Экология и промышленность России. – 2008. – № 6. – С. 22–25.
16. Янченко Н.И., Ларионова О.Г. Содержание лития в алюминии // Цветные металлы. – 2001. – № 9–10. – С. 60–63.
17. Iffert M. Redaction of HF emission from the Trimet aluminium smelter: optimizing dry scrubber operation and impact of process operations // Light metals. – 2006. – V. 2. – P. 195–201.
18. Проблемы утилизации отработанных химических источников тока / Н.П. Тарасова, В.В. Горбунова, С.А. Иванова, В.А. Зайцев // Российский химический журнал. – 2011. – Т. LV. – № 1. – С. 89–92.
19. Якишев Н.П., Алымов М.И. Получение и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. – М.: ЭЛИЗ, 2007. – 148 с.
20. Зайцев В.А. Промышленная экология. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 382 с.

Поступила 30.12.2013 г.

UDC 87.17

## FEATURES OF CHEMICAL COMPOSITION OF SNOW COVER AND PRECIPITATION IN BRATSK

**Natalya I. Yanchenko,**

Dr. Sc., Irkutsk State Technical University, Russia, 664074, Irkutsk, Lermontov street, 83; Siberian Academy of Law, Economics and Management, Russia, 664025, Irkutsk, Surikov street, 21. E-mail: fduecn@bk.ru

**Olga L. Yaskina,**

Hydrometeorology and Environment Monitoring Center, Russia, 665702, Bratsk, Naberezhnaya street, 74. E-mail: olgyaskina@yandex.ru

*The relevance of the work is caused by the fact that spreading of emissions of man-made pollutants in atmosphere, atmospheric precipitation, snow cover is a real threat to the health and quality of life of population, functioning of natural ecosystems and primarily by imperfection of technology.*

**The main aim of the research** is to study the elemental composition of the filtrate snow cover and snow solid sediment in the area of emissions of Bratsk industrial site.

**Methods:** ICP-MS, X-ray analysis (X-ray powder diffractometer XRD-7000 SHIMADZU) and research on the scanning electron microscope JEOL JIB-Z4500 with energy detector Oxford X-Max80, photometric method.

**Results:** the authors have compared the microelement composition of the filtrate snow water in Bratsk with regional values, standard data of element content in drinking water and the trace-element composition of the solid residue of snow with clarks of elements in the earth's crust. The influence of solid and gaseous emissions aluminum plant and thermal power complex was detected. The paper demonstrates the dependence of fluorine content change in rain sediments on rainfall intensity and the dynamics of fluoride daily precipitation in rain and snow.

### Key words:

*Snow, atmosphere, fluorine, trace elements, solid snow cover, aluminum production, power system, rain and snow precipitation.*

### REFERENCES

1. Vasilenko V.N., Nazarov I.M., Fridman Sh.D. *Monitoring zagryazneniya snezhnogo pokrova* [Monitoring of snow cover pollution]. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1985. 182 p.
2. *Metodicheskie rekomendatsii po otsenke stepeni zagryazneniya atmosfernogo vozdukhа naseleennykh punktov metallami po ikh soderzhaniyu v snezhnom pokrove i pochve* [Guidelines for assessing the degree of air metal pollution in settlements by their content in snow cover and soil]. Moscow, IMGRE Publ., 1990. 16 p.
3. *Rukovodstvo po kontrolyu zagryazneniya atmosfery* [Guidelines for controlling air pollution]. RD 52.04.186–89. Moscow, Goskomitet SSSR po gidrometeorologii, Minzdrav SSSR, 1991. 693 p.
4. Ignatova T.N., Baranovskaya N.V., Rikhvanov L.P., Sudko A.F. Regionalnye biogeokhimicheskie osobennosti nakopleniya khimicheskikh elementov v zolnom ostatke organizma cheloveka [Regional biogeochemical features of chemical elements accumulation in ash of a human body]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2010, vol. 317, no. 1, pp. 178–183.

5. *Klimat Bratska* [Bratsk climate]. Ed. by Ts.A. Shver, V.N. Babichenko. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1985. 168 p.
6. Svistov P.F., Pershina N.A., Polishchuk A.I. *Ezhegodnye dannye po khimicheskomu sostavu atmosferykh osadkov za 2001–2005 (obzor dannykh)* [Annual data on chemical composition of atmospheric precipitation in 2001–2005 (survey data)]. Federalnaya sluzhba po gidrometeorologii i monitoringu okruzhayushchey sredy ROSGIDROMET. Gosudarstvennoe uchrezhdenie «Glavnaya geofizicheskaya observatoriya imeni A.I. Voeykova» [Federal Service for Hydrometeorology and Environmental Monitoring ROSHYDROMET. State Institution «AI Voelkova Main Geophysical Observatory»]. Moscow, Meteogagenstvo gosgidrometa publ., 2010. 128 p.
7. Yazikov E.G. *Ekogeokhimiya urbanizirovannykh territoriy yuga Zapadnoy Sibiri. Avtoreferat dis. dokt. nauk* [Ecogeochemistry of urbanized areas in the south of Western Siberia. Dr. Diss. abstract]. Tomsk, 2006. 47 p.
8. Ivanov I.N. *Gidroenergetika Angary i prirodnyaya sreda* [Angara hydropower and natural environment]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1991. 128 p.
9. *Gigienicheskie normativy GN 2.1.5.1315–03 «Predelno dopustimye kontsentratsii khimicheskikh veshchestv v vode vodnykh obektov khozyaystvenno-pitevogo i kulturno-bytovogo vodopolzovaniya»* [Hygienic standards «Maximum permissible concentration of chemicals in water bodies of drinking and domestic cultural water use»], 2003.
10. *GOST 17.4.1.02–83 Okhrana prirody. Pochvy. Klassifikatsiya khimicheskikh veshchestv dlya kontrolya zagryazneniya* [State Standard 17.4.1.02–83 Conservancy. Soil. Classification of chemicals for pollution control].
11. Goronovskiy I.T., Nazarenko Yu.P., Nekryach E.F. *Kratkiy spravochnik po khimii* [Brief reference in chemistry]. Kiev, Naukova Dumka, 1987. 829 p.
12. Yanchenko N.I., Baranov A.N., Chebykin E.P., Kolesnikov S.S., Vodneva E.N. Osobennosti i faktory, vliyayushchie na raspredelenie metallov, redkozemelnykh elementov, ugleroda i ftora v filtrate i v tverdom osadke snezhnogo pokrova v gorode Bratske [Features and factors affecting the distribution of metals, rare earth elements, carbon and fluorine in the filtrate and solid sediment in snow in Bratsk]. *Vestnik IrGTU*, 2013, no. 10, pp. 141–148.
13. Belyaev A.I., Greyver N.S. *Osnovy metallurgii. Legkie metally* [Fundamentals of metallurgy. Light metals]. Moscow, Gosudarstvennoe nauchno-tehnicheskoe izdatelstvo literatury po chernoy i tsvetnoy metallurgii, 1963. Vol. 3, 519 p.
14. Feng Y.W., Ogura N., Feng Z.W., Zhang F.Z., Shimizu H. The concentrations and sources of fluoride in Atmospheric depositions in Beijing, China. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2003, vol. 45, pp. 95–107
15. Yanchenko N.I., Baranov A.N., Makukhin V.L. Raspredelenie ftora v zone vliyaniya alyuminievogo zavoda [Distribution of fluorine in zone of influence of the aluminum plant]. *Ekologiya i promyshlennost Rossii*, 2008, no. 6, pp. 22–25.
16. Yanchenko N.I., Larionova O.G. Soderzhanie litiya v alyuminii [Lithium content in aluminum]. *Tsvetnye metally*, 2001, no. 9–10, pp. 60–63.
17. Iffert M. Redaction of HF emission from the Trimet aluminium smelter: optimizing dry scrubber operation and impact of process operations. *Light metals*, 2006, vol. 2, pp. 195–201.
18. Tarasova N.P., Gorbunova V.V., Ivanova S.A., Zaytsev V.A. Problemy utilizatsii otrabotannykh khimicheskikh istochnikov toka [Problems of disposing waste chemical power sources]. *Rossiyskiy khimicheskii zhurnal*, 2011, vol. LV, no. 1, pp. 89–92.
19. Lyakishev N.P., Alymov M.I. *Poluchenie i fiziko-mekhanicheskie svoystva obemnykh nanokristalicheskikh materialov* [Preparation and physico-mechanical properties of bulk nanocrystalline materials]. Moscow, ELIZ Publ., 2007. 148 p.
20. Zaytsev V.A. *Promyshlennaya ekologiya* [Industrial Ecology]. Moscow, BINOM. Laboratoriya znaniy, 2012. 382 p.