



УДК [502.3:631.416.8] (470.44–25)

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ГЕОХИМИЧЕСКОГО ПОЛЯ СНЕГОВОГО ПОКРОВА НА ТЕРРИТОРИИ ГОРОДА САРАТОВА

В. Н. Ерёмин, М. В. Решетников, Л. В. Гребенюк, Е. С. Соколов

Саратовский государственный университет
E-mail: ereminvit@gmail.com

Проведены исследования снежного покрова на территории города Саратова. Изучен химический состав талой воды и нерастворимого остатка. На основании полученных данных сделаны выводы об экологическом состоянии снежного покрова.

Ключевые слова: снеговой покров, город Саратов, тяжелые металлы.

The Structure Features of Geochemical Field of Snow Cover in the City of Saratov

V. N. Eremin, M. V. Reshetnikov, L. V. Grebenuk, E. S. Sokolov

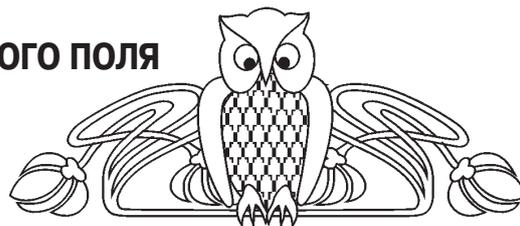
Researches of snow cover in the city of Saratov. The chemical composition of the melt water and the insoluble residue. Based on the data conclusions about the ecological state of the snow cover.

Key words: snow cover, city of Saratov, heavy metals.

Введение. Геохимические исследования снежного покрова на территории города Саратова проводились с разной периодичностью. Начиная с 1997 г. полевые и аналитические работы стали осуществляться по единой схеме и в постоянных сертифицированных лабораториях. Результаты снегомерной съемки 1997 г. поставили вопрос о целесообразности перехода от площадных исследований к целевым ограниченным наблюдениям на мониторинговых полигонах в зонах постоянного устойчивого загрязнения. В процессе снегомерной съемки 1999 г. исследования проводились уже по схеме мониторинговых полигонов.

По результатам исследований 1999 г. было установлено, что особенности снежного геохимического обследования делают его приоритетным видом мониторинга загрязнения окружающей среды. Благодаря оптимальным затратам создается реальная предпосылка для его ежегодного проведения.

Эти обстоятельства послужили основой для проведения снежного опробования в сезон 2011–2012 гг. Обследованию подверглась достаточно обширная территория города Саратова: четыре полигона опробования, расположенных в Заводском (южная часть города), Октябрьском, Фрунзенском, Кировском (центральная часть города) и Ленинском (северо-западная часть города) административных районах города. В общей сложности на полигонах отобрано 57 проб.



Основной целью исследования являлись аналитический контроль снега на содержание загрязняющих веществ (типоморфные соединения анионной и катионной групп и тяжёлые металлы), обобщение данных по динамике загрязнения снежного покрова за разные годы и разработка предложений по оптимизации дальнейшего мониторинга загрязнения в системе «атмосфера – снег».

Методы исследований. *Подготовительные работы.* До начала снеговой съемки были проанализированы отчётные материалы предыдущих исследований снежного покрова 1997 г. и 1999 г., при выборе наблюдательных площадок были учтены результаты проведённых снегомерных съёмок, определивших местоположение основных геохимических аномалий и их устойчивость во времени [1–2]. В соответствии с этими данными была использована двучленная градация мониторинговых полигонов: **базовые и фоновые**.

В первую группу выделены опорные, базовые, полигоны, приуроченные к площадным зонам стабильного поликомпонентного загрязнения. Эти зоны отчётливо фиксируются при всех предыдущих снегомерных съёмках, что однозначно свидетельствует об их устойчивости во времени. Данные зоны тяготеют, как правило, к определённой группе промышленных предприятий, относящихся к наиболее крупным стационарным загрязнителям атмосферного воздуха. Всего на этих полигонах отобрано 28 проб.

Для получения данных о фоновых концентрациях загрязняющих веществ были выбраны два полигона близ сел Усть-Курдюм и Сабуровка, расположенных в 8–15 км севернее г. Саратова. На фоновых полигонах произведён отбор 5 проб, в которых определение загрязняющих веществ проводилось по полной аналитической схеме.

Снегомерная съёмка, отбор проб и их подготовка. Отбор проб снежного покрова производился в течение 10 рабочих дней, с 5 по 16 марта 2012 г. Пробы отбирались сотрудниками лаборатории геоэкологии геологического факультета Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского. Работали две бригады по три человека с использованием одного автомобиля.

Мониторинговая единичная площадка представляла собой квадрат с минимальным размером 10×10 м. Методом конверта на этой площадке отбирались пять снеговых проб (четыре по углам, одна в центре), из которых формировалась объединённая проба.



Снеговой покров опробовался на полную мощность, особое внимание обращалось на чистоту подошвы пробы во избежание его загрязнения подстилающими почвами и грунтами. При недостаточной высоте снега количество точек отбора увеличивалось, с тем чтобы вес каждой пробы достигал 15–20 кг. Отобранные пробы упаковывались в полиэтиленовый пакет [3].

Пространственная привязка точек на местности осуществлялась при помощи GPS-навигатора (Garmin 60). Талые воды из снеговых проб подвергались фильтрации для отделения нерастворимого остатка. Водные пробы в пластиковых бутылках после консервации помещались в холодное помещение и поэтапно отправлялись на анализ.

Аналитические работы. Аналитические определения загрязняющих веществ анионной группы (нитраты, нитриты, хлориды, сульфаты, фосфаты), катионной группы (азот аммония, кальций и магний, никель) в талой воде проводились в центральной лаборатории ООО «Норма» (аттестат аккредитации № РОСС RU 0001.515621).

Концентрация водорастворимых форм тяжелых металлов (медь, цинк, свинец и кадмий), а также натрия и калия в талой воде определялась в испытательной лаборатории ФБУ «Саратовский Центр стандартизации и метрологии им. Б. А. Дубовикова».

Количественный анализ нерастворимого остатка на содержание тяжелых металлов проводился в лаборатории государственной станции агрохимической службы «Саратовская», которая прошла метрологический контроль и аккредитована на ведение аналитических определений (аттестат № РОСС RU 0001.21 ПО99).

Аналитические определения производились по утвержденным методикам (ПНД или РД) на серийной аппаратуре.

При снеговой съемке в ее традиционном варианте в каждой пробе определяется весь набор ингредиентов. Многолетний опыт работ показал, что вследствие избирательного пространственного размещения загрязнителей во многих снеговых пробах значительная часть компонентов присутствует в концентрациях, близких к фоновым, причем эта зависимость пространственно устойчива во времени. Поэтому на части точек наблюдения были проведены аналитические определения по сокращенной схеме, с определением концентраций загрязнителей, от съемки к съемке заведомо превышающих аномальный уровень.

Масса нерастворимого остатка в снеговых пробах по территории города не определялась из-за отсутствия четкой приуроченности к конкретным объектам – загрязнителям, а также из-за интенсивности основных аномалий (по данным 1997–1999 гг.) на городских окраинах, что связано с ветровым переносом пыли с пахотного слоя полей в период оттепелей.

Для каждой проанализированной пробы определялись коэффициенты концентрации и опасности.

Результаты исследований. *Загрязненность снегового покрова соединениями анионной группы.*

Азот нитратный. Концентрация азота нитратного на фоновых участках составляет в среднем 1,32 мг/л, а предельно допустимая концентрация для вод рыбохозяйственного назначения 40 мг/л. Азот нитратный определялся в 57 пробах и был зафиксирован на городской территории во всех из них в концентрации от 1,5 (точка № 40) до 47,7 мг/л (точка № 14), т. е. заметно выше фоновых значений, но практически без превышений ПДК. Соответственно коэффициент концентрации изменяется в пределах от 1,14 до 36,1 раз, а коэффициент опасности – от 0,04 до 1,19 раз.

Азот нитритный. Азот нитритный определялся во всех 57 пробах и не был зафиксирован ни на городской территории, ни на фоновых участках в концентрации выше порога чувствительности метода определения.

Хлориды. Концентрация хлорид-иона определялась во всех 57 пробах, на фоновых участках она оказалась ниже порога определения (10 мг/л), поэтому за фоновую концентрацию был взят именно этот показатель – 10 мг/л. Предельно допустимая концентрация хлорид-иона для вод рыбохозяйственного назначения составляет 300 мг/л.

На территории базовых полигонов концентрация хлоридов варьирует в пределах от 15,7 до 65,6 мг/л, значительно превышая фоновые значения, но оставаясь в пределах ПДК. Коэффициент концентрации изменяется в пределах от 1,14 до 36,1 раз, а коэффициент опасности – от 0,04 до 0,22 раз.

Сульфаты. Концентрация сульфатов определялась во всех 57 пробах, на фоновых участках она оказалась ниже порога определения (10 мг/л), поэтому за фоновую концентрацию был взят именно этот показатель – 10 мг/л. Предельно допустимая концентрация сульфат-иона для вод рыбохозяйственного назначения составляет 100 мг/л.

На городской территории концентрация сульфатов варьировала в пределах от 11,1 до 16,3 мг/л, незначительно превышая фоновые значения и оставаясь при этом в пределах ПДК. Коэффициент концентрации для сульфатов изменяется в пределах от 1,11 до 1,63 раз, а коэффициент опасности – от 0,11 до 0,16 раз.

Фосфаты. Концентрация фосфатов определялась во всех 57 пробах, на фоновых участках она оказалась ниже порога определения (0,05 мг/л), поэтому за фоновую концентрацию был взят именно этот показатель – 0,05 мг/л. Предельно допустимая концентрация фосфат-иона для вод рыбохозяйственного назначения составляет 0,2 мг/л.

На территории базовых полигонов концентрация фосфатов варьировала в пределах от 0,15 до 1,09 мг/л, очень значительно превышая фоновые значения и в отдельных пробах ПДК. Соответ-



ственно коэффициент концентрации изменяется в пределах от 3,7 до 27,5 раз, а коэффициент опасности – от 0,75 до 5,45 раз.

Загрязненность снегового покрова соединениями катионной группы.

Азот аммонийный. Концентрация азота аммонийного на фоновых участках составляет 0,04 мг/л, а предельно допустимая концентрация для вод рыбохозяйственного назначения – 0,5 мг/л.

Азот аммония определялся во всех 57 пробах, но на городской территории выше порога чувствительности метода его концентрации была установлена всего в 7 пробах от 0,1 до 8,31 мг/л, заметно превышая как фоновые значения, так и ПДК. Коэффициент концентрации изменяется в пределах от 2,5 до 207 раз, а коэффициент опасности – от 0,2 до 16,6 раз.

Жесткость или суммарная концентрация $Ca^{2+} + Mg^{2+}$. Жёсткость определялась во всех 57 пробах, на фоновых участках ее значение составило 0,152°Ж.

На базовых полигонах значения жёсткости были задокументированы в 33 точках и варьировали в пределах от 0,21 до 1,0°Ж, превышая фоновые значения. Соответственно коэффициент концентрации изменяется в пределах от 1,38 до 6,58 раз.

Натрий. Соединения натрия определялись во всех 57 пробах и обнаружены во всех исследуемых пробах в концентрации от 1,1 до 37,0 мг/л. Сведения о предельно допустимых концентрациях данного элемента отсутствуют.

Калий. Соединения калия определялись во всех 57 пробах. Калий обнаружен в 55% исследуемых проб в концентрации от 0,3 до 3,3 мг/л. Сведения о предельно допустимых концентрациях данного элемента отсутствуют.

Загрязненность снегового покрова водорастворимыми формами тяжёлых металлов.

Цинк. Соединения цинка определялись в 57 пробах. Фоновая концентрация составляет 0,042 мг/л. Во всех пробах она варьирует от 0,022 до 2,6 мг/л. На большей части территории базовых полигонов содержание цинка не превышает фоновых значений за исключением отдельных разрозненных проб. В общем коэффициент концентрации изменяется от 0,1 до 61,9 раз. Предельно допустимая концентрация для цинка составляет 1 мг/л для водоемов рыбохозяйственного значения, соответственно коэффициент опасности на исследуемом участке изменяется от 1 до 2,6 раза.

Свинец. Соединения свинца определялись в 57 пробах. Фоновая концентрация 0,016 мг/л. Во всех пробах она варьирует от 0,0002 до 0,0021 мг/л. На всей исследуемой территории содержания свинца не превышает фоновых значений. Предельно допустимая концентрация для свинца составляет 0,03 мг/л для водоемов рыбохозяйственного значения, соответственно коэффициент опасности на исследуемой территории не превышен.

Кадмий. Соединения кадмия определялись в 57 пробах. Фоновые концентрации составляют 0,000083 мг/л. Во всех пробах концентрация кадмия варьирует от 0,0004 до 0,0049 мг/л. На исследуемой территории содержание кадмия превышает фоновые значения от 4,8 до 349 раз. Предельно допустимая концентрация для кадмия составляет 0,01 мг/л для водоемов рыбохозяйственного значения, соответственно коэффициент опасности на исследуемой территории не превышен.

Медь. Соединения меди определялись в 57 пробах и были определены лишь в 5% проб. Фоновые концентрации составляют 0,0026 мг/л. Во всех пробах она варьирует от 0,005 до 0,0051 мг/л. На исследуемой территории содержание меди превышает фоновые значения от 1,9 до 2 раз. Предельно допустимая концентрация для меди составляет 1 мг/л, соответственно коэффициент опасности на исследуемой территории не превышен.

Никель. Концентрация растворимых форм никеля определялась в 57 пробах, ни в одной пробе как на фоновых, так и на базовых полигонах никель не был обнаружен выше порога чувствительности метода 0,005 мг/л.

Загрязненность снегового покрова городской территории нерастворимыми соединениями тяжёлых металлов. При исследовании снегового покрова таких крупных городов, как Саратов, немаловажное значение должно быть уделено анализу пылевых выбросов промышленных предприятий и транспорта, на долю которых приходится более 90% от общей массы выбрасываемых в атмосферу веществ.

Предыдущими опробованиями снегового покрова в 1999 г. была установлена высокая эффективность исследований концентраций соединений тяжёлых металлов в нерастворимом остатке талого снега вследствие чёткой привязки выявленных аномалий к конкретным объектам – загрязнителям. В исследуемых образцах снега сезона 2011–2012 г. методом инверсионной вольтамперометрии определялись концентрации свинца, кадмия, цинка, меди и никеля.

Цинк. Соединения цинка определялись в 12 пробах. Во всех пробах его концентрация варьирует от 91,1 до 8136,2 мг/кг. Предельно допустимая концентрация для цинка в почвах составляет 220 мг/кг, соответственно коэффициент опасности на исследуемом участке изменяется от 0,41 до 36,9 раз.

Свинец. Соединения свинца определялись в 12 пробах. Во всех пробах его концентрация варьирует от 11,7 до 522,5 мг/кг. Предельно допустимая концентрация для свинца составляет 130 мг/кг, соответственно коэффициент опасности на исследуемом участке изменяется от 0,09 до 4,01 раз.

Кадмий. Соединения кадмия определялись в 12 пробах. Во всех пробах его концентрация изменяется от 0,72 до 4,78 мг/кг. Предельно до-



пустимая концентрация для кадмия составляет 2 мг/кг, соответственно коэффициент опасности на исследуемом участке изменяется от 0,36 до 2,39 раз.

Медь. Соединения меди определялись в 12 пробах. Во всех пробах ее концентрация изменяется от 15,2 до 82,5 мг/кг. Предельно допустимая концентрация для меди составляет 132 мг/кг, соответственно коэффициент опасности на исследуемом участке не превышен.

Никель. Соединения никеля определялись в 12 пробах. Во всех пробах его концентрация изменяется от 15,2 до 82,5 мг/кг. Предельно допустимая концентрация для никеля составляет 80 мг/кг, соответственно коэффициент опасности на исследуемом участке превышен в пределах погрешности определения.

Распределение величины суммарного показателя загрязнения (Zс) по территории города. На основании полученного фактического материала по стандартной методике были проанализированы значения суммарного показателя загрязнения (Zс) для городской территории отдельно по анионному комплексу, по растворимым формам тяжелых металлов и по нерастворимому остатку.

Для нерастворимых форм тяжелых металлов, анионного комплекса и подвижных форм тяжелых металлов приняты следующие градации [4]:

Zс менее 16 – слабое, допустимое загрязнение;

Zс от 16 до 32 – среднее, умеренно опасное загрязнение;

Zс от 32 до 128 – высокое, опасное загрязнение;

Zс выше 128 – катастрофическое, чрезвычайно опасное загрязнение.

Суммарный показатель загрязнения (Zс) талой воды городской территории анионным комплексом. На всей обследуемой территории суммарный показатель загрязнения Zс анионного комплекса, рассчитанный относительно фоновой концентрации, не превысил значения в 16 единиц, соответственно вся обследуемая территория относится к категории со слабым загрязнением.

Суммарный показатель загрязнения (Zс) талой воды городской территории тяжелыми металлами. Для значительной части обследованной территории характерен высокий и очень высокий уровень загрязнения при расчете Zс относительно фоновых концентраций.

Примерно для 75% обследованных проб характерен высокий и очень высокий уровень загрязнения при расчете Zс относительно предельно допустимой концентрации.

Суммарный показатель загрязнения (Zс) городской территории нерастворимым остатком. Значительная часть обследованной городской территории оценивается слабым уровнем загрязнения. На этом фоне выделяется одна площадная и одна точечная аномалии высоких значений показателя. Площадная аномалия приурочена к

промышленной площадке бывшего авиационного завода (Заводской район), а точечная аномалия – к береговой зоне Волгоградского водохранилища на Набережной Космонавтов.

Анализируя материалы геохимической снеговой съемки территории города Саратова в зимний сезон 2011–2012 гг. можно сделать выводы, что основными источниками загрязнения снега служили выбросы в атмосферный воздух от предприятий и автотранспорта на площади полигона в Заводском районе. Особенно это выражено в превышениях концентраций над фоновыми значениями или над нормами ПДК таких загрязняющих веществ (ЗВ), как азот нитритный и аммонийный, хлориды, сульфаты, фосфаты, а также цинк, свинец и кадмий, как в растворимых, так и нерастворимых формах. Особенно часто по отдельным ингредиентам ядра аномально повышенных концентраций ЗВ приурочены к центру территории полигона. ореол данной аномалии включает пробы, отобранные в зоне влияния выбросов в атмосферный воздух завода автономных источников тока, ТЭЦ-1, НИИ химических источников тока и вблизи промплощадок бывших авиационного, метизного и кожевенного заводов.

В меньшей степени загрязнение снега зафиксировано на полигоне, охватывающем центр города и прибрежную часть Волгоградского водохранилища. Здесь в единичных пробах в районе Набережной наблюдаются значения загрязняющих веществ выше фона и ПДК по сульфатам и кадмию в талой воде, свинцу в нерастворимом остатке, а также по цинку, свинцу и кадмию в нерастворимом остатке. Наиболее незатронутой загрязнением снегового покрова оказалась территория полигонов в промзоне Ленинского района и на склонах природного лесопарка «Кумысная поляна» в Ленинском районе.

Выводы. Анализ и обобщение результатов работ за зимний сезон 2011–2012 гг. дают основание предполагать следующее. Принятая нами экспериментальная сеть мониторинговых площадок, расположенных в определенных полигонах обследования, в целом оправдала себя, так как помогла сформировать представление о техногенном загрязнении снегового покрова на экологически неблагоприятных участках города. Сопоставление снеговых съёмок 1999 г. и 2012 г. выявило заметные и сложные изменения в состоянии снегового покрова.

1. Произошло существенное увеличение интенсивности аномалий нерастворимыми соединениями тяжелых металлов, таких как цинк и кадмий, и сокращение интенсивности аномалий для свинца, меди и никеля.

2. Одновременно зафиксировано сокращение площадей аномалий соединений анионной группы (сульфаты, азот нитритный и азот нитратный).

3. Выявилось неоднозначное поведение растворимых форм тяжелых металлов. Явным ростом концентраций отмечены цинк и кадмий,



при практически полном исчезновении аномалий таких соединений, как свинец, медь и никель.

4. Мониторингом выявлена группа устойчивых площадных аномалий по группе загрязняющих веществ, территориально приуроченных к промышленному узлу «Саратовский авиационный завод» – «Завод автономных источников тока» и к береговой полосе Волгоградского водохранилища на Набережной Космонавтов.

5. Характерной особенностью снегового геохимического поля в сравнении с результатами 2009–2012 гг. является наличие непостоянных, «блуждающих» аномалий. Их появление и исчезновение обусловлено, видимо, суммацией изменчивых факторов в определённые отрезки времени: состоянием тех или иных отраслей промышленности, изменением в сезонной розе ветров, количеством снеговых осадков и их распределением во времени и т. п.

Выводы и рекомендации по результатам снеговой съёмки. Среди известных способов экологического мониторинга снеговое опробование является одним из самых информативных. Оно во многом исключает случайные показатели, неизбежные при разовых отборах атмосферных и водных проб, и в отличие от литогеохимического опробования позволяет фиксировать негативное воздействие на окружающую среду сезонных выбросов значительной группы загрязняющих веществ [1–2].

Эта особенность снегового геохимического обследования делает его приоритетным видом мониторинга. Незначительные затраты создают реальную предпосылку для его ежегодного проведения.

Результаты снегомерной съёмки сезона 2011–2012 гг. показали, что организация подобных работ возможна в дальнейшем по нескольким основным направлениям.

1. Общегородское обследование по селективной схеме опробования базовых мониторинговых полигонов с возможным изменением их количества и конфигурации.

2. Снеговое опробование промышленных площадок предприятий в экологически неблагоприятных зонах, что послужит серьезным дополнением к их литогеохимическому обследованию, так как позволит судить о масштабах текущего, ежегодного загрязнения депонирующих сред. Этот вопрос принципиально важен, но требует

дополнительной юридической проработки для определения механизмов побуждения предприятий к проведению таких работ.

3. Слежение за уровнем загрязнения от транспортного комплекса, которое целесообразно рассматривать как самостоятельное направление снегового мониторинга. Для города Саратова большая доля атмосферных выбросов приходится на автотранспорт, но мы имеем сейчас лишь самые общие представления о масштабах придорожного загрязнения. Для жилых зон Саратова с его тесной застройкой центральных районов и интенсивным транспортным потоком эта проблема не менее актуальна, чем загрязнение от стационарных источников. Кроме того, город насыщен линейными объектами рельсового транспорта и практически в его центре находится крупный гражданский аэропорт. При этом систематизированная информация о масштабах и особенностях транспортного загрязнения окружающей среды города практически отсутствует.

4. Расширение перечня наблюдаемых ЗВ другими, депонируемыми в снеговом покрове, сильноканцерогенными ингредиентами, например бензапиреном, диоксинами и т. п.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 1757) и гранта Президента РФ для поддержки молодых российских ученых (проект МК-5424.2015.5).

Библиографический список

1. Решетников М. В., Гребенюк Л. В., Смирнова Т. Д. Результаты геохимической снеговой съёмки локального участка территории г. Саратова // Изв. Сарат. ун-та. Новая серия. Серия Науки о Земле. 2010. Т. 10, вып. 1. С. 74–80.
2. Макаров В. З., Решетников М. В., Суровцева О. В., Чулмаченко А. Н. Динамика техногенных снегогеохимических аномалий на территории г. Саратова за 1992–2010 годы // Изв. Сарат. ун-та. Новая серия. Серия Науки о Земле. 2012. Т. 12, вып. 1. С. 33–39.
3. ГОСТ 17.1.5.05-85. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков. М., 1985. 5 с.
4. Методические указания 2.1.7.730-99. Гигиеническая оценка качества почвы населённых мест. М., 1999. 11 с.