

М.Ю. Аршинов, Б.Д. Белан, Г.А. Ивлев, О.А. Краснов, Т.М. Рассказчикова,  
Д.В. Симоненков, Г.Н. Толмачев, А.В. Фофонов

## Комплексная оценка состояния воздушного бассейна Норильского промышленного района. Ч. 3. Распространение примесей

*Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск*

Поступила в редакцию 23.01.2006 г.

Рассматриваются состав выбросов основных предприятий Норильского промышленного района в воздухе и их трансформация при распространении в атмосфере.

### Введение

Одним из неблагоприятных воздействий на окружающую среду выбросов промышленных предприятий Норильска является осаждение соединений серы из атмосферы [1]. Поэтому основное внимание в наших экспериментах было уделено примесям, содержащим в своем составе этот элемент.

Ранее мы рассматривали распространение примесей в районе Норильска в зимний период [2]. В данной статье остановимся в основном на особенностях поведения примесей в атмосфере Норильска в летний период и сопоставлении результатов обоих экспериментов.

Основные результаты первого и второго полетов летней кампании, относящиеся к определению размеров городской колонки и общего баланса примесей Норильского промышленного района, обсуждались в первых двух частях нашего исследования [21, 22].

В этой части обратимся подробно к результатам изучения состава выбросов отдельных локальных источников на территории рассматриваемого района и их распространению по потоку. Исследованию выбросов основных промышленных предприятий города посвящены третий и отчасти четвертый полеты летней кампании.

Схема третьего полета приведена на рис. 1.

### Результаты измерений

Одной из задач исследований был отбор проб аэрозоля из шлейфов трех самых крупных предприятий: никелевого и медного заводов, а также комбината «Надежда». Пробы отбирались на небольшом удалении от среза труб для того, чтобы определить непосредственный выброс в атмосферу (рис. 2).

Из рис. 2, а видно, что в выбросах никелевого завода основной вклад дают сульфаты. На втором

месте находится кремний. В заметных количествах присутствуют калий, натрий, аммиак. Среди вторичных примесей основной вклад вносит свинец.

На медном заводе в выбросах основным соединением тоже являются сульфаты (рис. 2, б). Есть также хлор, кальций, аммиак, нитраты, натрий. В группе вторичных элементов доминируют свинец, хром, молибден и такой редкий элемент, как барий.

Состав выбросов комбината «Надежда» несколько отличается от состава выбросов других предприятий (рис. 2, в). Видно, что сульфаты хотя и доминируют в выбросах, но их вклад заметно ниже. Значительно возрастает количество хлора и кальция. Заметно наличие аммиака, нитратов, алюминия, кремния, натрия, железа и меди.

Поскольку в предыдущем эксперименте в холодный период года измерения не проводились, то и сравнивать в данном случае не с чем. Хотя подшлейфовые измерения в зимний период показали приблизительно такую же картину.

Из рис. 2 следует, что в выбросах всех трех предприятий доминируют сульфаты, в то время как в зимней серии измерений [2] было показано, что SO<sub>2</sub> переходит в аэрозоль на значительном удалении от источников. Вернемся к этому вопросу несколько позже.

Еще в первом полете летней кампании был зафиксирован лесной пожар вблизи города. Поскольку растительность является эффективным накопителем атмосферного аэрозоля, который при пожаре возвращается в атмосферу [3], то имеет смысл сравнить состав частиц шлейфов предприятий (см. рис. 2) и лесного пожара (рис. 3).

Это может быть косвенным показателем воздействия предприятий на окружающую среду. Пробы в шлейфе пожара были отобраны дважды: на высоте 500 м, на удалении 10–15 км от источника и на высоте 1200 метров на удалении 80 км от источника (рис. 3).

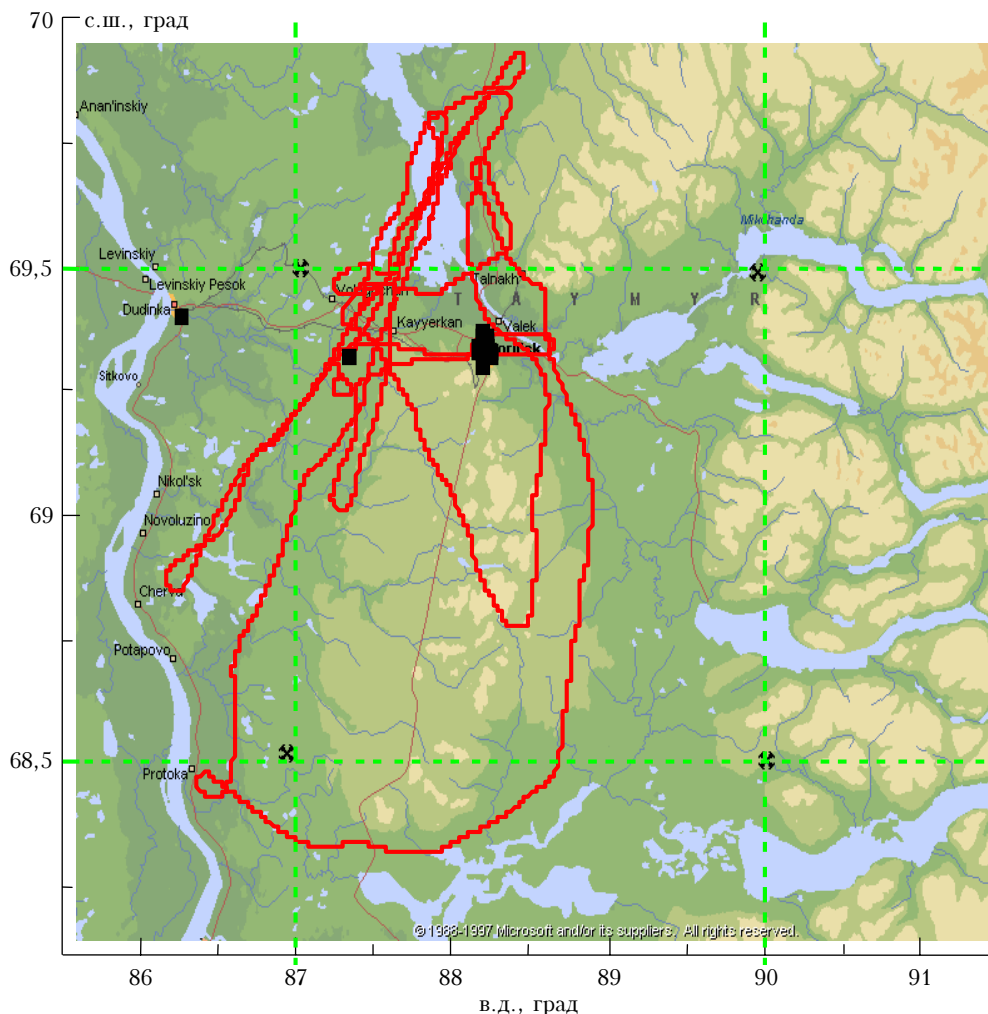


Рис. 1. Схема зондирования при изучении распространяющихся шлейфов выбросов

Из сопоставления рис. 2 и 3, а видно, что состав аэрозоля лесного пожара значительно отличается от выбросов предприятий. Так, в шлейфе лесного пожара преобладают хлор и кальций, в то время как в выбросах предприятий преобладали сульфаты, хотя они и присутствуют в заметном количестве в дыме сгоревшей растительности. В последнем представлены все терригенные элементы и нитраты. Во вторичных элементах не наблюдается доминирующего элемента или соединения. В отличие от выбросов предприятий в шлейфе пожара присутствуют почти все идентифицируемые вещества.

Рис. 3, б демонстрирует трансформацию шлейфа лесного пожара при распространении в атмосфере. Видно, что в процессе переноса продуктов сгорания существенно уменьшились в дымовом следе концентрации сульфатов и хлора. На фоне их уменьшения возрос относительный вклад остальных элементов и соединений. Наиболее вероятной причиной является выход тяжелых частиц из шлейфа. По крайней мере, концентрация идентифицируемых частиц вблизи источника была  $90 \text{ мкг/м}^3$ , а на удалении  $80 \text{ км}$  —  $40 \text{ мкг/м}^3$ , т.е. уменьшилась более чем в 2 раза.

Чтобы проверить эту гипотезу, рассмотрим коэффициенты обогащения, представленные на рис. 4,

из которого следует, что факторы обогащения в процессе переноса существенно уменьшились у сульфатов, нитратов, аммиака, хлора, натрия, никеля, хрома и ванадия.

Поскольку последние представлены в следовых количествах, то наиболее вероятно, что высыпание частиц из шлейфа происходило за счет ионов  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  или их комбинаций в виде соединений  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и других возможных вариантов, например  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  и т.п. По крайней мере в [4], по данным измерений для  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , получено, что их средний размер составляет  $3,2$  и  $2,1 \text{ мкм}$  соответственно при выпадении из атмосферы.

Вероятнее всего, что данные измерений химического состава аэрозоля вблизи от источника отражают первую волну конденсации соединений, которая оседает вблизи источника. Об этом имеется упоминание в [5].

В следующем полете сделана попытка проанализировать поведение примеси внутри шлейфа при его распространении от источника выбросов. Идея эксперимента заключалась в том, чтобы отобрать пробы внутри шлейфа на разном расстоянии от источников выбросов. Ниже приводятся данные отбора

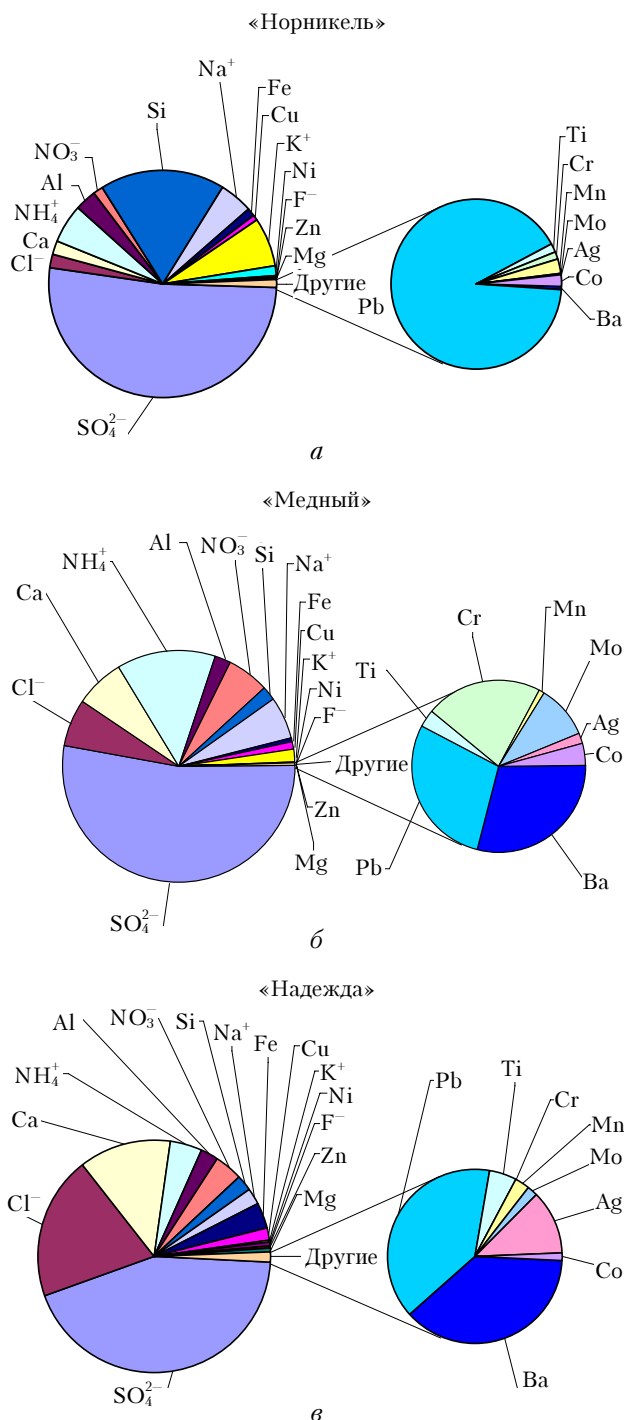


Рис. 2. Химический состав аэрозоля в выбросах основных предприятий Норильска

на удалении 15, 45, 110 и 150 км соответственно (рис. 5). Так как в летнем эксперименте лидар не работал, то пришлось выбирать маршруты полета «на ощупь». Их оказалось избыточное количество, и некоторые пробы близки между собой. Здесь выбранны наиболее характерные.

Как видно из рис. 5, а, на выходе из города в шлейфе имеется достаточно много сульфатов, нитратов, кальция, хлора, аммиака и натрия. По-видимому, эти элементы и ионы содержатся в прямых

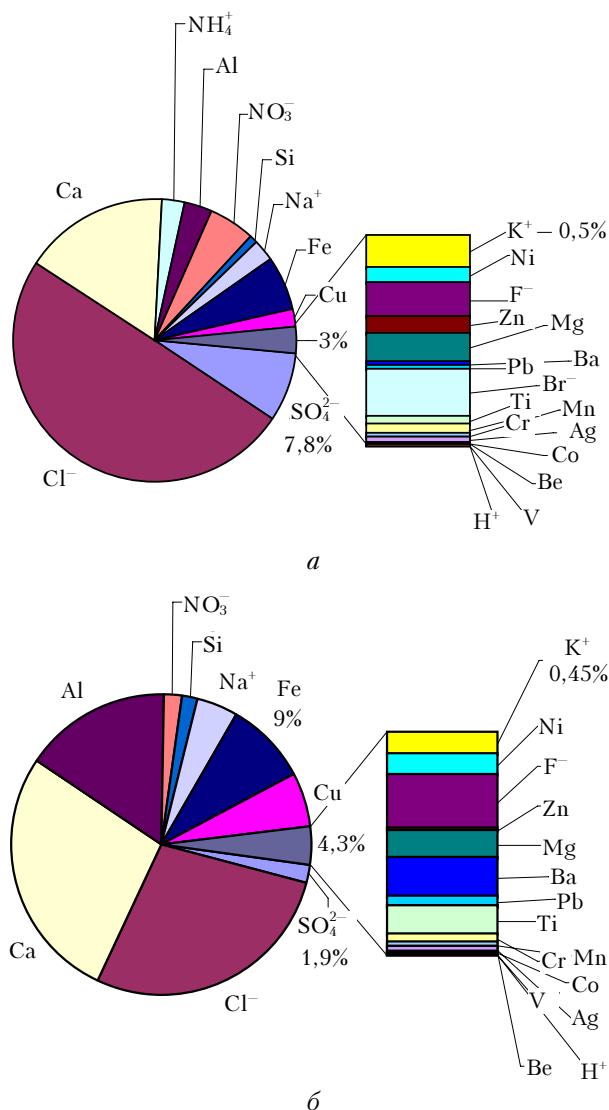


Рис. 3. Химический состав аэрозоля в шлейфе лесного пожара на удалении 10–15 км (а), 80 км (б)

выбросах, еще не успевших седиментировать из шлейфа, поскольку следующие пробы (их было несколько) не показывают такого количества этих веществ (рис. 5, б).

Из рис. 5, б следует, что концентрации сульфатов, хлора и нитратов в шлейфе упали. Уменьшилась почти в 2 раза масса идентифицируемых соединений. В результате относительный вклад кальция увеличился, что очень близко к данным, полученным в зимний период. Это возможно лишь в одном случае, когда часть аэрозоля осела из шлейфа, а процессы вторичной (атмосферной) конденсации еще не начались [6]. Как видно из зимнего эксперимента, в атмосфере Норильска они происходили на удалении от 60 до 110 км. Поэтому такие расстояния были взяты в качестве опорных и в летнем эксперименте.

Рис. 5, в показывает, что на удалении 110 км в шлейфе образовалась вторая волна аэрозоля с повышенным содержанием сульфатов и хлора. Таким образом, в летний период помимо сульфатов

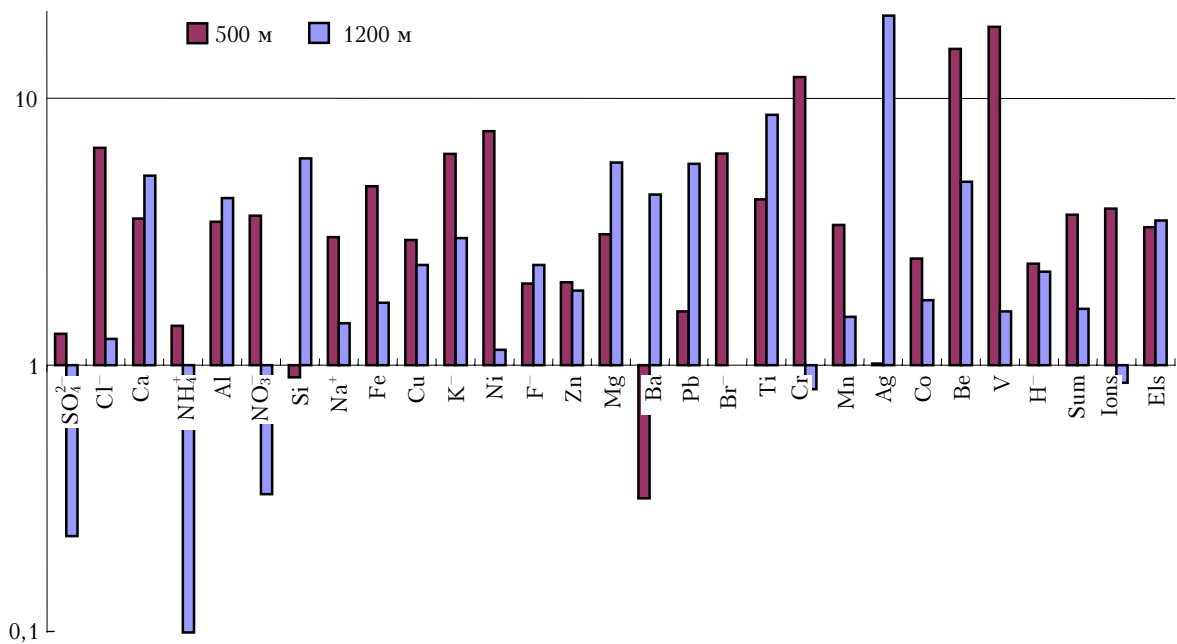


Рис. 4. Относительное обогащение элементов и ионов в шлейфе лесного пожара на высоте 500 и 1200 м

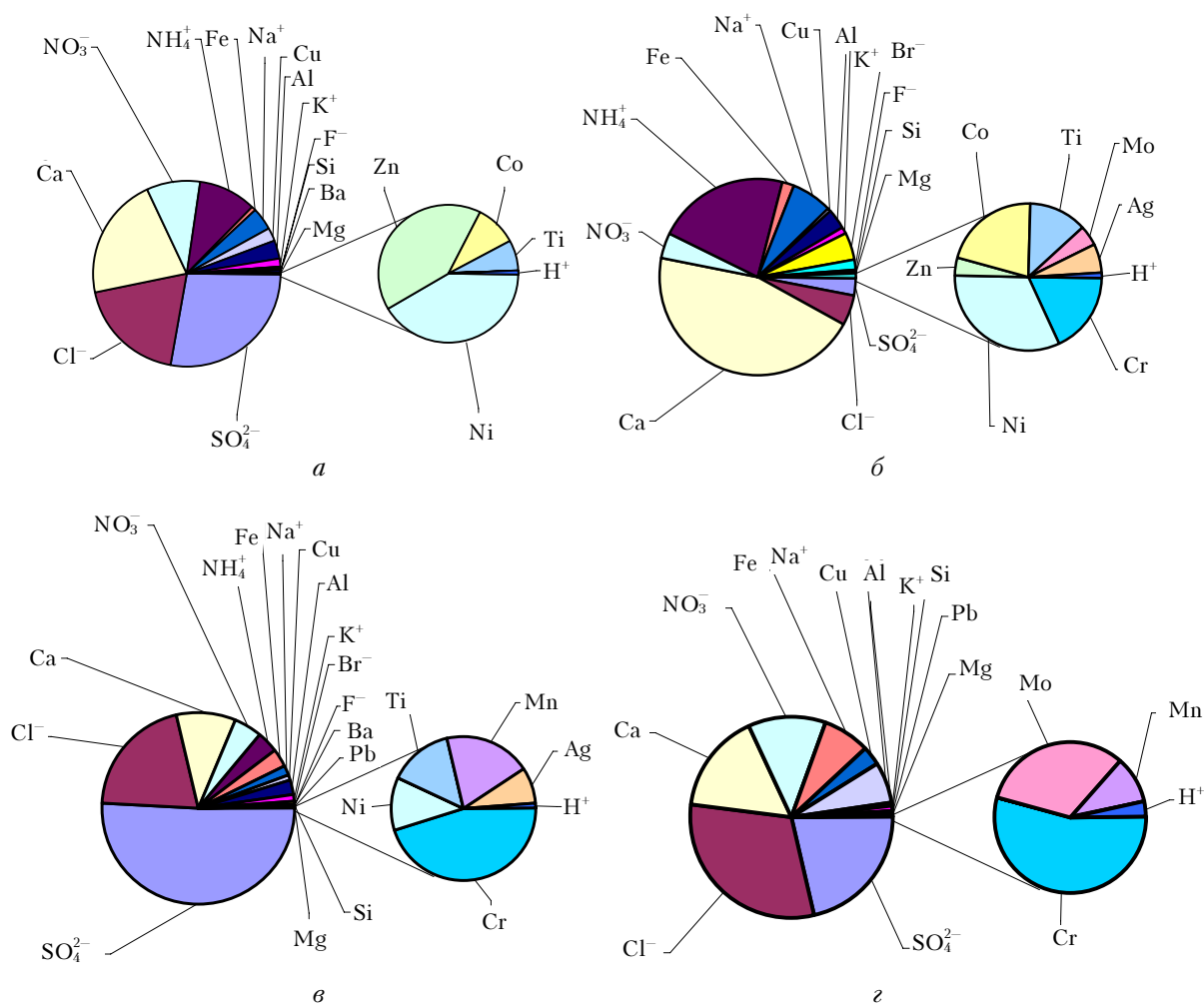


Рис. 5. Химический состав аэрозоля в шлейфе города на удалении: а – 15, б – 45, в – 110, г – 150 км

в норильском аэрозоле важную роль играют ионы хлора и аммония.

При дальнейшем удалении вдоль по шлейфу картина начинает повторяться: выросшие частицы выходят из шлейфа и концентрация основных ионов снова падает (рис. 5, з).

Таким образом, после поступления в атмосферу примесей в ближней зоне от источника из шлейфа выходят крупные частицы, которые сформировались еще в газоходе за счет процессов хемотронной конденсации [7]. Напомним, что при смешении отдельных газов в замкнутом объеме упругость давления насыщения значительно снижается по сравнению с каждым из газов, входящих в смесь. По мере движения в газоходе и затем в атмосфере эти частицы быстро коагулируют, вырастая в размере, и, достигнув определенной массы, оседают вблизи источника. Для появления второй волны оседания частиц необходимо определенное время [8]. Чаще всего, в процессе охлаждения воздуха в шлейфе работает схема тройной нуклеации:  $\text{NH}_3\text{—SO}_2\text{—H}_2\text{O}$  [9]. Процессы ядрообразования могут усиливать катализаторы, находящиеся в составе аэрозольных частиц: металлы [10–12], органические соединения [13, 14]. Кроме того, переход газ—частица может усиливаться также за счет реакции диоксида серы с гидроксидом [15, 16]. По оценкам [8] процесс перехода газ—частица должен занимать не менее 2 ч. Следовательно, если скорость ветра равна 10 м/с, то ожидать следующей зоны образования частиц можно не ранее чем через 70 км вниз по шлейфу. Это в принципе и видно из рис. 6, на котором приведен горизонтальный разрез шлейфа, распространяющегося по потоку.

Рис. 6 выявляет две зоны генерации наночастиц из газовой фазы. Первая расположена недалеко от основных источников выбросов, вторая на удалении 80–120 км от них.

Таким образом, по мере распространения шлейфа из него происходит выход аэрозоля на двух участках: начальном, где оседают частицы, только вышедшие из трубы, и удаленном, на котором оседают частицы, образовавшиеся в ходе конденсационных и коагуляционных процессов внутри

самого шлейфа. Понятно, что положение этих участков относительно источников будет зависеть как от внешних условий (температура и влажность воздуха, скорость ветра, интенсивность турбулентности, приход солнечной радиации), так и от начальных (концентрация той или иной примеси, наличие катализаторов, перепад температуры и давления газоход—атмосфера и т.п.). Так, в наших экспериментах вторая волна оседания началась зимой на удалении 60 км, летом — 110 км. Первую седиментационную волну, кроме как в наземных измерениях зимнего эксперимента, отследить не удалось.

Приведенные выше данные позволяют оценить возможные потоки химических элементов атмосферного аэрозоля к подстилающей поверхности. Исходной предпосылкой для расчета будет предположение, что весь вышедший из шлейфа аэрозоль оседает на подстилающую поверхность. Зная параметры шлейфа для первой зоны (ширина 40 км, вертикальная протяженность 100 м, расстояние между контрольными маршрутами 30 км) и второй (ширина 60 км, вертикальная протяженность 200 м, расстояние между контрольными маршрутами 40 км), концентрации на входе и выходе в зоны, а также скорости ветра вдоль маршрута (6 и 8 м/с), можно рассчитать массу вышедших соединений, время, за которое они осели, и, разделив на площадь шлейфа между контрольными сечениями, получить потоки. Эти данные приведены в табл. 1 и 2.

В особых комментариях данные табл. 1 и 2 не нуждаются. Кратко обратимся к табл. 3, в правой колонке которой приведено соотношение потоков, полученных в зимнее время, и для второй зоны — в летнее. Видно, что по антропогенным элементам потоки зимой и летом различаются не очень сильно. Исключение составляет свинец. По терригенным они отличаются в десятки и сотни раз. Это, возможно, обусловлено тем, что в летнее время, когда почва свободна от снега как экрана, увеличивается природный фон этих веществ, маскируя тем самым антропогенную компоненту.

Приведенные в табл. 1 и 2 оценки по осаждению сульфатов значительно больше величины, полу-

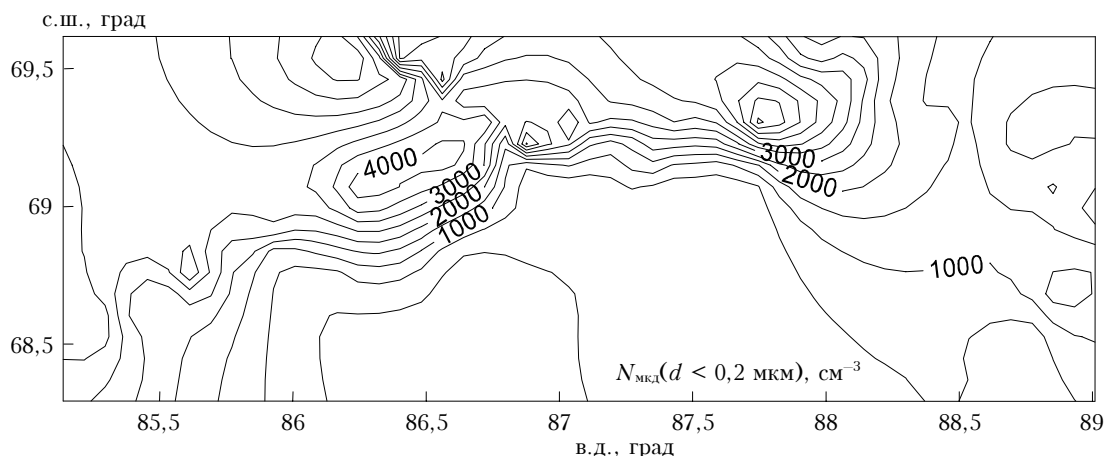


Рис. 6. Распределение микродисперсной фракции аэрозоля вдоль шлейфа на высоте отбора проб в горизонтальной плоскости

Таблица 1

**Концентрации (мкг/м<sup>3</sup>) аэрозольно-химических компонентов в первой зоне  
и их потоки на подстилающую поверхность**

Химический компонент	Концентрация		Разность	Масса, кг	Поток, г/(км <sup>2</sup> · с)	Поток, т/(км <sup>2</sup> · год)
	начальная	конечная				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6,82	0,41	6,41	7692	1,28	40,37
Cl <sup>-</sup>	4,76	0,69	4,07	4884	0,81	25,54
Ca	6,50	5,31	1,19	1428	0,24	7,57
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,30	0,57	1,73	2076	0,35	11,04
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3,18	2,49	0,69	828	0,14	4,42
Fe	0,28	0,17	0,11	132	0,022	0,69
Na <sup>+</sup>	1,02	0,94	0,08	96	0,016	0,50
Cu	0,59	0,11	0,48	576	0,096	3,03
Al	0,71	0,45	0,26	312	0,052	1,64
K <sup>+</sup>	0,35	0,17	0,18	216	0,036	1,14
F <sup>-</sup>	0,23	0,17	0,06	72	0,012	0,38
Br <sup>-</sup>	0,64	0,01	0,63	756	0,126	3,97
Mg	0,04	0,007	0,033	40	0,007	0,22
Cr	0,019	0,002	0,017	20	0,003	0,09

Таблица 2

**Концентрации (мкг/м<sup>3</sup>) аэрозольно-химических компонентов во второй зоне  
и их потоки на подстилающую поверхность**

Химический компонент	Концентрация		Разность	Масса, кг	Поток, г/(км <sup>2</sup> · с)	Поток, т/(км <sup>2</sup> · год)
	начальная	конечная				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	13,83	7,18	6,65	31920	2,66	83,89
Cl <sup>-</sup>	10,20	5,59	4,67	22416	1,87	58,90
Ca	5,40	2,69	2,71	13008	1,08	34,18
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,09	1,31	2,78	13344	1,11	35,07
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,97	0,07	0,90	4320	0,36	11,35
Fe	2,51	0,82	1,69	9112	0,68	21,32
Na <sup>+</sup>	1,03	0,43	0,60	2880	0,24	7,57
Cu	2,25	0,24	2,01	9648	0,80	25,35
Al	0,70	0,19	0,51	2448	0,20	6,43
K <sup>+</sup>	0,27	0,24	0,03	144	0,012	0,38
Br <sup>-</sup>	0,16	0,01	0,15	720	0,06	1,89
Mg	0,03	0,001	0,029	139	0,012	0,36
Cr	0,039	0,022	0,017	82	0,007	0,21
Pb	0,07	0,02	0,05	240	0,02	0,63

Таблица 3

**Соотношение потоков компонентов в шлейфе**

Химический компонент	Лето		Зима	Зима/лето (2-я зона)
	первая зона	вторая зона		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	40,37	83,89	281,85	3,4
Cl <sup>-</sup>	25,54	58,90	60,71	1,0
Ca	7,57	34,18	843,59	24,7
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	11,04	35,07	23,98	0,7
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4,42	11,35	—	—
Fe	0,69	21,32	—	—
Na <sup>+</sup>	0,50	7,57	—	—
Cu	3,03	25,35	10,89	0,4
Al	1,64	6,43	735,70	114
K <sup>+</sup>	1,14	0,38	—	—
F <sup>-</sup>	0,38	—	—	—
Br <sup>-</sup>	3,97	1,89	—	—
Mg	0,22	0,36	—	—
Cr	0,09	0,21	53,57	255
Pb	—	0,63	17,56	27,8

ченной ранее в среднем для территории бывшего СССР [17], и близки к оценкам, которые сделаны для регионов с высокими объемами выбросов диок-

сида серы [18, 19], хотя и превышают их в 1,5–2 раза. Фоновый поток, по данным [20], составляет 0,0438 т/(км<sup>2</sup> · год).

## Заклучение

Измерения аэрозольного состава выбросов основных предприятий дали следующие результаты.

В выбросах никелевого завода больше всего сульфатов, далее идут кремний, калий, натрий, аммиак и как вторичная примесь — в основном свинец.

В выбросах медного завода также на первом месте сульфаты, а потом хлор, кальций, аммиак, нитраты, натрий. К группе вторичных элементов можно отнести свинец, хром, молибден и такой редкий элемент, как барий.

В выбросах комбината «Надежда» сульфаты хотя и доминируют в выбросах, но их вклад заметно ниже. Существенно возрастают доли хлора и кальция. В заметных количествах присутствуют аммиак, нитраты, алюминий, кремний, натрий, железо и медь.

Выход аэрозоля, по мере распространения шлейфа, происходит на двух участках: начальном и удаленном от источника. Понятно, что положение этих участков относительно источников будет изменяться в зависимости от условий, как технологических, так и атмосферных. Так, в наших экспериментах вторая волна оседания зимой началась на удалении 60 км, летом — 110 км.

Оценки потоков оседания показали, что по антропогенным элементам потоки зимой и летом различаются не очень сильно. Исключение составляет свинец. По терригенным наблюдаются различия в десятки и сотни раз.

Работа выполнена по программе СО РАН 24.3, при поддержке междисциплинарного проекта СО РАН № 130, программы Президиума РАН № 13, грантов РФФИ № 04-05-64559 и 04-05-08010.

1. Савченко В.А., Новицкий М.А. Современный климат Норильска. М.: ИПФ «Гарт», 2003. 168 с.
2. Аршинов М.Ю., Белан Б.Д., Давыдов Д.К., Ивлев Г.А., Пирогов В.А., Рассказчикова Т.М., Симоненков Д.В., Толмачев Г.Н., Фофанов А.В. Экспериментальное исследование трансформации примесей в шлейфах предприятий // Оптика атмосфер. и океана. 2005. Т. 18. № 4. С. 335–343.
3. Савенко С.В. Природные и антропогенные источники загрязнения атмосферы. М.: ВИНТИ. Итоги науки и техники. Сер. Охрана природы и воспроизводство природных ресурсов. 1991. Т. 31. 212 с.
4. Lagrosas N., Kuze H., Takeuchi N., Fukagawa S., Bagtas G., Yoshii Y., Naito S., Yabuki M. Correlation study between suspended particulate matter and portable automated lidar data // J. Aerosol. Sci. 2005. V. 36. N 4. P. 439–454.
5. Безуглая Э.Ю., Расторгуева Г.П., Смирнова И.В. Чем дышит промышленный город. Л.: Гидрометеоздат, 1991. 256 с.
6. Seinfeld J.H., Pandis S.N. Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change. New York: Wiley & Sons, 1998. 1326 p.
7. Амелин А.Г. Теоретические основы образования тумана при конденсации пара. М.: Химия, 1972. 304 с.

M.Yu. Arshinov, B.D. Belan, G.A. Ivlev, O.A. Krasnov, T.M. Rasskazchikova, D.V. Simonenkov, G.N. Tolmachev, A.V. Fofonov. **Complex estimate of air basin state of Norilsk industrial region. III. Admixture propagation.**

The composition of admixtures emitted by principal plants of the Norilsk industrial region and their transformation are considered.

8. Laaksonen A., Talanquer V., Oxtoby D.W. Nucleation: Measurements, Theory and Atmospheric Applications // Annu. Rev. Phys. Chem. 1995. V. 46. P. 489–524.
9. Gupta A., Tang D., McMurray P.H. Growth of monodisperse, submicron aerosol particles exposed to SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and NH<sub>3</sub> // J. Atmos. Chem. 1995. V. 20. N 2. P. 117–139.
10. Петрова И.В. Исследование процессов образования и трансформации сернокислотных аэрозолей // Проблемы физики атмосферы. 1997. Вып. 20. С. 5–24.
11. Морарь Н.Н. Химические аспекты формирования перистых облаков // Метеорол. и гидрол. 2004. № 3. С. 71–74.
12. Ullerstam M., Johnson M.S., Vogt R., Ljungstrom E. DRIFTS and Knudsen cell study of the heterogeneous reactivity of SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> on mineral dust // Atmos. Chem. Phys. 2003. V. 3. N 6. P. 2043–2051.
13. Ziajka J., Pasiuk-Bronikowska W. Autoxidation of sulphur dioxide in the presence of alcohols under conditions related to the tropospheric aqueous phase // Atmos. Environ. 2003. V. 37. N 28. P. 3913–3922.
14. Aymoz G., Jaffrezo J.L., Jacob V., Colomb A., George C. Evolution of organic and inorganic components of aerosol during a Saharan dust episode observed on the French Alps // Atmos. Chem. Phys. 2004. V. 4. N 11–12. P. 2499–2512.
15. Ермаков А.Н., Ларин И.К., Пурмаль А.П., Угаров А.А. Динамика окисления SO<sub>2</sub> в тропосфере // Хим. физ. 2002. Т. 21. № 4. С. 61–71.
16. Eisele F.L., Tanner D.J. Measurement of the gas phase concentration of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and methane sulfonic acid and estimates of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> production and loss in the atmosphere // J. Geophys. Res. D. 1993. V. 98. N 5. P. 9001–9010.
17. Василенко В., Назаров И., Фридман Ш. Атмосферные выпадения сульфатов и нитратов в СССР // Проблемы фонового мониторинга состояния природной среды. 1989. № 7. С. 25–31.
18. Моложников Е.В., Кучменко Е.В. Оценка некоторых характеристик образования и выпадения сульфатов в городах Прибайкалья // Оптика атмосфер. и океана. 2004. Т. 17. № 5–6. С. 418–422.
19. Fournier N., Dore A.J., Vieno M., Weston K.J., Dragnis U., Sutton M.A. Modelling the deposition of atmospheric oxidized nitrogen and sulphur to the United Kingdom using a multi-layer long-range transport model // Atmos. Environ. 2004. V. 38. N 5. P. 683–694.
20. Crutzen P.J., Wheldale D.M., Kley D., Barrie L.A. The cycling of sulfur and nitrogen in the remote atmosphere // Biogeochem. Cycling Sulfur and Nitrogen. Dordrecht, 1985. P. 201–212.
21. Аршинов М.Ю., Белан Б.Д., Давыдов Д.К., Ивлев Г.А., Пирогов В.А., Симоненков Д.В., Толмачев Г.Н., Фофанов А.В. Комплексная оценка состояния воздушного бассейна Норильского промышленного района. Ч. 1. Размеры и динамика колонки примесей // Оптика атмосфер. и океана. 2006. Т. 19. № 5. С. 441–447.
22. Аршинов М.Ю., Белан Б.Д., Давыдов Д.К., Ивлев Г.А., Пестунов Д.А., Рассказчикова Т.М., Симоненков Д.В., Толмачев Г.Н., Фофанов А.В. Комплексная оценка состояния воздушного бассейна Норильского промышленного района. Ч. 2. Баланс примесей в зоне Норильска // Оптика атмосфер. и океана. 2006. Т. 19. № 7. С. 622–631.