

УДК 551.543

К.П. Куценогий, Г.А. Ковальская, А.И. Смирнова, В.И. Макаров, Е.И. Киров, К.В. Золотарев

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ АТМОСФЕРНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ НОВОСИБИРСКОЙ ОБЛАСТИ В ЛЕТНИЙ ПЕРИОД

Приводится сравнение элементного состава атмосферных аэрозолей, собранных в г. Карасуке и поселке Ключи Новосибирской области в летний период 1997 г. Измерения многоэлементного состава атмосферных аэрозолей проводились рентгенофлуоресцентным методом с использованием синхронного излучения. Приводятся результаты факторного анализа атмосферных аэрозолей и дается интерпретация полученных результатов.

Введение

Работа посвящена исследованию элементного состава атмосферных аэрозолей (АА) Новосибирской области. Результаты исследований, приводимые ниже, связаны с реализацией задач аналитического блока комплексного проекта «Аэрозоли Сибири» [1]. Измерялся элементный состав образцов, собранных в поселке Ключи под Новосибирском с 14.06 по 13.07 1997 г. (30 образцов) и в г. Карасуке Новосибирской области с 20.06 по 18.07 1997 г. (29 образцов). Образцы собирались на фильтры АФА-ХА-20 в течение одних суток при прокачке порядка 300 м³ воздуха за сутки. Измерения элементного состава проводились рентгенофлуоресцентным методом с использованием синхронного излучения (РФА СИ) на станции рентгенофлуоресцентного элементного анализа на пучках синхротронного излучения (накопитель ВЭПП-3) в Институте ядерной физики СО РАН [2].

Методика измерения

Особенностями атмосферных аэрозолей (АА), определяющими выбор метода измерения элементного состава, являются многокомпонентность АА, широкий диапазон изменения содержания отдельных составляющих и низкая массовая концентрация образцов. Используемый в наших исследованиях метод РФА СИ является одним из вариантов современных ядерно-физических высокочувствительных аналитических методов. Особенности использования РФА СИ для измерения многоэлементного состава АА рассмотрены в [3].

Низкая массовая концентрация образцов АА позволяет считать образцы «тонкими», т.е. при количественном измерении элементного состава имеется возможность пренебречь вторичными эффектами в образце (поглощение и подвозбуждение флуоресцентного излучения, а также множественное рассеяние внутри образца). С другой стороны, «тонкость» образца ограничивает возможность определения следовых концентраций в связи с малым весовым содержанием некоторых элементов в об-

разце. Но большой запас интенсивности при использовании синхронного излучения позволяет значительно уменьшить толщину образца без потери чувствительности.

Метод РФА позволяет определить лишь относительное содержание элементов в образце, пропорциональное площади характеристического излучения, принадлежащей данному элементу.

Для получения количественных результатов использовались стандарты, имеющие набор элементов Са, Сг, Fe, Cu, Sr с одинаковой поверхностной плотностью, которая варьировалась от 1,75 до 11,5 мкг/см² каждого из 5 элементов в зависимости от весовой плотности образца для получения оптимальной загрузки детектора.

Регистрация характеристического спектра образцов производилась дважды при энергиях возбуждения 27,8 и 22 кэВ. Такая двойная обработка позволила несколько расширить диапазон измеряемых элементов, а также повысить надежность измерений. Разброс полученных данных для двух серий измерений не превышал 10 – 15% для элементов с характеристической энергией до 6 кэВ и 5% для характеристических энергий больше 6 кэВ.

Численная обработка полученного спектра с целью получения относительного соотношения концентраций элементов в образце производилась с помощью стандартной методики [4]. Суть этой методики состоит в следующем: спектр (контуры линии и фоновая кривая) аппроксимируется многочленом, где фоновая кривая представлена в виде некоторой функции с неизвестными параметрами. Эти параметры определялись с помощью минимизации квадратичного отклонения измеряемого контура от рассчитанного. Исходными данными являются измеренный спектр и модель расчета. Модель – совокупность формы фоновой кривой и перечень рассматриваемых при расчете химических элементов и других параметров, определяющих процесс съемки и обработки спектра. В качестве фоновой кривой была выбрана экспонента от полинома третьего порядка, которая вносит наименьшую по-

грешность при обработке спектров АА [3]. При расчете рассматривались элементы от К до Nb (для энергии 22 кэВ) и от К до Мо (для энергии 27,8 кэВ). При определении концентрации этих элементов использовались линии K-серии. Элементы от Ru до Sn (а для энергии 22 кэВ от Мо до Sn) не рассматривались в связи с тем, что для регистрации их характеристических спектров необходима большая энергия возбуждения [3]. Для элементов от Sb до U использовались характеристические линии L-серии. В модель были включены элементы, имеющие концентрацию выше предела обнаружения хотя бы в одном образце. При обработке образцов из поселка Ключи в модель включены: К, Аг, Са, Ni, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ni, I, La, Ce, Sm, Gd, Tb, Та, Pb, Ra, U. Для образцов из Карасука – Аг, К, Са, Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, I, La, Ce, Sm, Gd, Tb, Та, Pb, Ra, U. Как было показано в [3], в модели должны присутствовать обязательно все элементы, наличие которых в образце возможно. Присутствие в модели аргона объясняется наличием характеристической линии аргона, имеющей воздушное происхождение. Неучет аргона в модели приводит к искажению результатов для близлежащих (по характеристической энергии) элементов.

Таблица 1

Элемент	Энергия характеристического излучения, кэВ	Средняя поверхностная концентрация, мкг/см ²	Среднестатистическое отклонение, мкг/см ²	Среднее отклонение, %
Ca	3,69	193	5,4	3
Ti	4,51	11,4	0,47	4
Cr	5,41	0,504	0,16	32
Mn	5,9	2,385	0,174	7
Fe	6,4	57,2	1,01	1,8
Ni	7,5	0,567	0,0064	11
Cu	8,04	0,1018	0,0127	12
Zn	8,63	0,718	0,009	1,3
Br	11,9	0,108	0,0053	5
Rb	13,375	0,142	0,0105	7
Sr	14,14	0,313	0,0085	2,7
Y	14,93	0,0372	0,0068	18
Zr	15,75	0,2234	0,0079	3,5
Nb	16,6	0,0164	0,0026	16
La	4,65	1,195	0,15	12
Ce	4,83	0,661	0,167	25
Sm	5,63	0,585	0,059	10
Gd	6,05	0,55	0,061	11
Tb	6,27	0,588	0,103	17
Pb	10,54	0,177	0,021	12

Для оценки достоверности и воспроизводимости измерений один и тот же образец (Ключи, 15 июля) измерялся многократно (10 раз) при одних и

тех же условиях обработки: время экспозиции 200 с, загрузка детектора, зависящая от интенсивности возбуждающего излучения, порядка 500 Гц.

В табл. 1 приведены результаты измерений поверхностной концентрации химических элементов на образце (мкг/см²) для устойчиво наблюдаемых элементов, линии которых присутствуют во всех измерениях. Из табл. 1 видно, что разброс результатов при измерении уменьшается с увеличением концентрации элемента и с ростом энергии характеристического излучения. Для данного образца поверхностная плотность 1 мкг/см² соответствует содержанию элемента в атмосфере 60 нг/м³. Аналогичная картина наблюдается и для образца из Карасука (14 июля 1997 г.).

Результаты измерений

Результаты измерений массовых концентраций химических элементов в атмосфере ($\langle x_i \rangle$) приведены в табл. 2 для проб, собранных в Карасуке и Ключах. Приведены также средние геометрические отклонения массовых концентраций (σ_{gi}) и число ненулевых измерений (n_i). Для всех элементов, за исключением Ra и U в опытах, проведенных в Ключах, число ненулевых результатов превышает 10. Из приведенных результатов видно, что в пределах колебаний абсолютных величин средние значения массовых концентраций в обеих точках наблюдений совпадают. Значения среднегеометрических отклонений изменяются в пределах от 1,5 до 2,9. В большинстве случаев эта величина близка к 2. Это означает, что в 70% случаев массовая концентрация изменяется от 2 до 8 раз, а в 96% случаев аналогичные изменения находятся в диапазоне от 5 до 70 раз.

В табл. 2 также представлены данные об относительном содержании ($\langle x_{Fe} \rangle$) различных элементов в двух пунктах. Нормировка относительного содержания различных элементов проводилась по отношению к содержанию железа в отобранных пробах. Из приведенных данных видно, что относительные концентрации элементов в обоих пунктах, удаленных друг от друга на 450 км, практически совпадают. Кроме того, видно, что среднеквадратические отклонения относительных массовых концентраций во многих случаях меньше, чем для их абсолютных значений. Это указывает на постоянство многоэлементного состава АА в данном регионе.

В табл. 3 сведены рассчитанные величины коэффициентов обогащения (EF), которые характеризуют степени близости содержания различных элементов в АА по сравнению с их содержанием в коренных породах земной коры. Близость значений EF к единице указывает на то, что относительное содержание этого элемента близко к его концентрации в коре выветривания. Из табл. 3 видно, что

большинство элементов по своему содержанию близко к материалу, образующему земную кору.

Результаты факторного анализа приведены в табл.4, из которой видно, что в первый фактор в Карасуке попадают 16 из 19 элементов, а в Ключах 14 из 19. В этом факторе 11 элементов являются общими для обоих пунктов наблюдений. В табл. 4 совпадающие элементы выделены жирным шрифтом. Все элементы, попадающие в первый фактор, кроме группы лантаноидов, имеют коэффициент обогащения, близкий к 1. Это указывает на то, что данный фактор, по-видимому, связан с почвенно-эрозионным механизмом образования. Высокий EF для лантаноидов связан либо с их обогащением за счет местной геохимической аномалии, либо с ча-

стью, обусловленной растительными остатками, находящимися на поверхности почвы. Для проверки такого объяснения необходимо исследовать многоэлементный состав различного рода растительности.

Что касается других факторов, то они образуются элементами цветных металлов и бромом. Можно было бы предположить, что эти факторы обусловлены каким-либо антропогенным воздействием. Однако из приведенных ранее сведений видно, что для Ni и Cu коэффициент обогащения близок к единице. Для Zn $EF \cong 10$, а для Br $EF = 36...58$. Пока трудно интерпретировать тип источника аэрозолей, соответствующий второму и третьему факторам.

Таблица 2

Характеристики многоэлементного состава АА Новосибирской области 1997 г.

Элемент	Карасук 20.06 – 18.07 1997 массовая (нг/м ³) и относительная концентрации					Ключи 14.06 – 13.07 1997 массовая (нг/м ³) и относительная концентрации				
	$\langle x_i \rangle$	σ_{gi}	$\langle x_{Fe} \rangle_i$	σ_{gi}	n_i	$\langle x_i \rangle$	σ_{gi}	$\langle x_{Fe} \rangle_i$	σ_{gi}	n_i
Ca	2100	1,72	1,3	1,46	29	5700	2,29	3,3	1,3	30
Sc	35	1,55	0,016	1,89	11	–	–	–	–	–
Ti	370	2,3	0,23	1,12	29	430	2,02	0,25	1,08	30
Cr	22	1,99	0,013	1,41	27	16	2,24	0,0092	1,48	28
Mn	70	2,23	0,042	1,17	29	76	2,03	0,044	1,08	30
Fe	1650	2,16	1	–	29	1700	2,06	1	–	30
Co	3,7	2,03	0,0024	1,73	14	–	–	–	–	–
Ni	1,8	1,66	0,0011	2,36	26	1,2	1,88	0,0006	1,93	21
Cu	2,3	2,78	0,0013	3,32	27	2,3	1,87	0,0014	2,3	28
Zn	31	1,98	0,019	1,65	29	24	1,56	0,014	1,82	30
Br	5,9	1,52	0,0036	2,06	29	3,8	1,5	0,0022	1,91	30
Rb	4,1	2,47	0,0025	1,23	29	5,0	2,16	0,0029	1,15	30
Sr	12,2	2,12	0,0074	1,17	29	12,6	1,88	0,0074	1,36	30
Y	1,2	2,16	0,0007	1,36	27	1,2	1,98	0,00064	1,59	28
Zr	7,5	2,42	0,0045	1,31	29	5,3	2,13	0,0042	1,23	30
Nb	0,36	2,92	0,0002	2,0	26	0,61	1,87	0,00033	1,55	26
I	56	2,0	0,024	1,55	18	–	–	–	–	–
La	36	2,38	0,017	1,54	23	30	2,23	0,016	1,45	27
Ce	32	2,76	0,014	1,25	21	31	1,75	0,016	1,40	27
Sm	14	2,04	0,0055	1,33	19	11	2,09	0,0051	1,48	24
Gd	14	2,67	0,0077	1,53	26	15,8	2,14	0,0085	1,26	29
Tb	20	2,3	0,0082	1,64	20	15,4	2,22	0,0090	1,53	30
Ta	0,79	2,2	0,0005	1,93	11	–	–	–	–	–
Pb	5,8	1,84	0,0035	1,62	29	7,6	1,73	0,0044	1,9	29
Ra	0,31	1,55	0,0003	2,04	7	0,21	2,06	0,00016	2,68	11
U	0,33	1,76	0,0002	2,0	8	0,29	2,11	0,00019	1,89	12
V	–	–	–	–	–	20	1,66	0,0093	1,62	15
Se	–	–	–	–	–	0,47	1,50	0,00039	2,12	16

**Коэффициент обогащения (EF) различных элементов АА
Новосибирской области (лето 1997)**

Элемент	Карасук, 20.06–18.07 1997			Ключи, 14.06–13.07 1997		
	$\langle EF \rangle_i$	σ_{gi}	n_i	$\langle EF \rangle_i$	σ_{gi}	n_i
Ca	1,66	1,46	29	4,3	1,28	30
Ti	2,1	1,12	29	2,3	1,08	30
Cr	6,3	1,41	27	4,6	1,48	28
Mn	2	1,17	29	2,3	1,08	30
Ni	0,81	2,36	26	0,42	1,93	21
Cu	1,3	3,3	27	1,4	2,33	28
Zn	13	1,65	29	9,4	1,82	30
Br	58	2,06	29	36	1,91	30
Rb	1,0	1,23	29	1,17	1,15	30
Sr	1,1	1,17	29	1,12	1,36	30
Y	0,97	1,36	27	0,92	1,59	28
Zr	1,26	1,31	29	1,35	1,23	30
Nb	0,45	2,0	26	0,75	1,55	26
La	19	1,54	23	18	1,45	27
Ct	9,8	2,2	21	12	1,40	27
Sm	37	1,38	19	34	1,48	24
Gd	54	1,53	26	–	–	–
Tb	370	1,64	20	410	1,53	30
Pb	12	1,62	29	15	1,94	29
Ra	–	–	–	–	–	–
U	4,2	2,6	8	34	1,89	12
Sc	45	1,89	11	–	–	–
Co	5,2	1,73	14	–	–	–
I	2500	1,55	18	–	–	–
Ta	9,0	1,93	11	–	–	–
Fe	1	–	29	–	–	30
V	–	–	–	34	1,62	15
Se	–	–	–	300	2,12	16

Таблица 4

Место наблюдения	Фактор 1	Фактор 2	Фактор 3
Карасук	Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nd, I, La, Gd, Pb	Ni, Cu, Zn	
Ключи	Ca, Ti, Mn, Fe, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, La, Ce, Sm, Gd, Tb	Cu	Zn, Br

1. Куценогий К.П. // Оптика атмосферы и океана. 1994. Т. 7. N 8. С. 1015–1022.
2. Барышев В.Б., Колмогоров Ю.П., Кулипанов Г.Н., Скринский А.Н. // Журнал аналитической химии. 1986. Т. 31. С. 389–401.
3. Куценогий К.П., Ковальская Г.А., Смирнова А.И., Буфетов Н.С., Барышев В.Б. // Оптика атмосферы и океана. 1997. Т. 10. N 7. С. 820–827.
4. Van Espen P., Nullens H., Adams F. // Nucl. Instr. Meth. 1977. V. 142. P. 243.

Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск
Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск

Поступила в редакцию
4 февраля 1998 г.

K.P. Koutsenogii, G.A. Kovalskaya, A.I. Smirnova, V.I. Makarov, E.I. Kirov, K.V. Zolotarev. Element Composition of Atmospheric Aerosol Sampling in Novosibirsk Region in Summer of 1997.

The multielement composition of the atmospheric aerosol sampling in Klutchy and Karasuk of Novosibirsk region in summer of 1997 are compared. Measurements were carried out by X-ray fluorescence method using synchrotron radiation. Results of factor analysis of multielement composition and interpretation results are represented.