

УДК 504.3.054:620.26-403.8

Химический и фазовый состав техногенных аэрозолей в районе Сибирского химического комбината (Томская обл.)

С. Ю. АРТАМОНОВА^{1,2}

¹Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева Сибирского отделения РАН, проспект Академика Коптюга, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: artam@igm.nsc.ru

²Институт природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, ул. Ленина, 30, Томск 634050 (Россия)

(Поступила 01.10.13; после доработки 03.02.14)

Аннотация

Приведены результаты исследования аэрозолей в районе Сибирского химического комбината (г. Северск, Томская обл.), выполненные в 2010 г. с помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии. ГИС-методы позволили выявить особенности пространственного распределения аэрозольного загрязнения. Оценено уменьшение размеров техногенных аэрозольных частиц с удалением от их источника. Определены минерально-фазовые индикаторы выбросов Сибирского химического комбината (СХК) и описаны их основные формы выделения.

Ключевые слова: техногенные аэрозоли, редкоземельные элементы, техногенные минералы, экологический риск

ВВЕДЕНИЕ

Геоэкологическая проблема техногенного загрязнения окружающей среды продолжает оставаться актуальной. Несмотря на значительный объем проведенных исследований, вклад выбросов крупных промышленных предприятий в общее аэрозольное загрязнение урбанизированных территорий требует дальнейшего изучения. Особое внимание необходимо обратить на выбросы предприятий ядерно-топливного цикла (ЯТЦ), поскольку специфика их производства сопряжена с высокими экологическими рисками.

Снежный покров в условиях Сибири – идеальный модельный объект для изучения состава и динамики выбросов промышленных предприятий, так как с начала ноября до конца марта в устойчивом снежном покрове фиксируются твердые аэрозольные частицы

и сорбированные на твердых фазах газообразные продукты. Ряд исследователей [1–4], в том числе и автор данной работы, изучали геохимические особенности техногенного аэрозольного загрязнения в окрестностях г. Северск, где расположен Сибирский химический комбинат (СХК) – местное градообразующее предприятие ЯТЦ. Для снежного покрова Северска в качестве геохимических индикаторов аэрозольного загрязнения СХК определены U, Lu, Zn, F, Cs [1, 2], для почв – Sr, Eu, Lu [3]. В результате исследований [4] список геохимических индикаторов выбросов СХК в аэрозолях расширен: это не только U, но и Th, литофильные Sr, Ba, Y, Nb, Zr, весь ряд редкоземельных элементов (РЗЭ). Установлено, что аэрозоли СХК обогащены тяжелыми РЗЭ с соотношением $(La + Ce)/(Yb + Lu) \sim 28.9$. Кроме того, они обогащены ^{235}U , за счет чего изотопное соотношение $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ снижается до 74.28 [4].

В 2004–2006 гг. в твердых осадках снежного покрова района зафиксировано высокое содержание рентгеноаморфного вещества, наличие сферических частиц муллитов и магнезиоферритов, графита, асбеста, баделлеита ZrO_2 , оксидов урана UO_2 , ферритов, гематитов, металлических Au, Pb, Co, Fe, Ni техногенного происхождения [5]. Этот же комплекс техногенных минералов, за исключением оксидов U, выделен из почв и почвогрунтов района [6].

Цель настоящей работы – исследование форм нахождения Sr, Ba, Y, Nb, РЗЭ (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) в аэрозолях района СХК (г. Северск).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование выполнено с привлечением методов рентгеновской дифрактометрии, электронной микроскопии со встроенным спектрометром.

Для сбора достаточной навески аэрозольных частиц (>300 мг) взяты крупнообъемные (по 50–70 л) пробы снежного покрова в районе СХК (рис. 1). Для исключения влияния автодорог точки пробоотбора выбраны на удалении не менее 200 м от автодорог. Пыльность (содержание взвеси) определялась как отно-

шение массы взвесей к объему талого снега, пылеаэрозольная нагрузка – как отношение массы взвесей к площади отбора и продолжительности существования устойчивого снежного покрова до даты отбора пробы (с 1 ноября 2009 г. по 20 марта 2010 г.) [4].

Содержание сажи в аэрозолях определялось путем озоления при 550 °С. Интегральный фазовый рентгеноструктурный анализ озоленных проб выполнялся с использованием порошкового дифрактометра ДРОН-3М ($CuK\alpha$ -излучение, подаваемое на трубку напряжение $U = 40$ кВ, сила тока $I = 24$ мА). С помощью этого метода можно определить основной минерально-фазовый состав проб (с содержанием более 1–2 %) и качественно оценить их массовые доли.

Морфология и вещественный состав отдельных аэрозольных частиц исследовались на сканирующем электронном микроскопе LEO 1430 VP, снабженном энергодисперсионным спектрометром (EDS) OXFORD. Диаметр сканирующего пучка спектрометра составлял ~0.5 мкм, что позволяло определять состав аэрозольных частиц размером до 0.5–1 мкм. Аэрозольные частицы наносились ровным тонким слоем на шашки и изучались в режи-

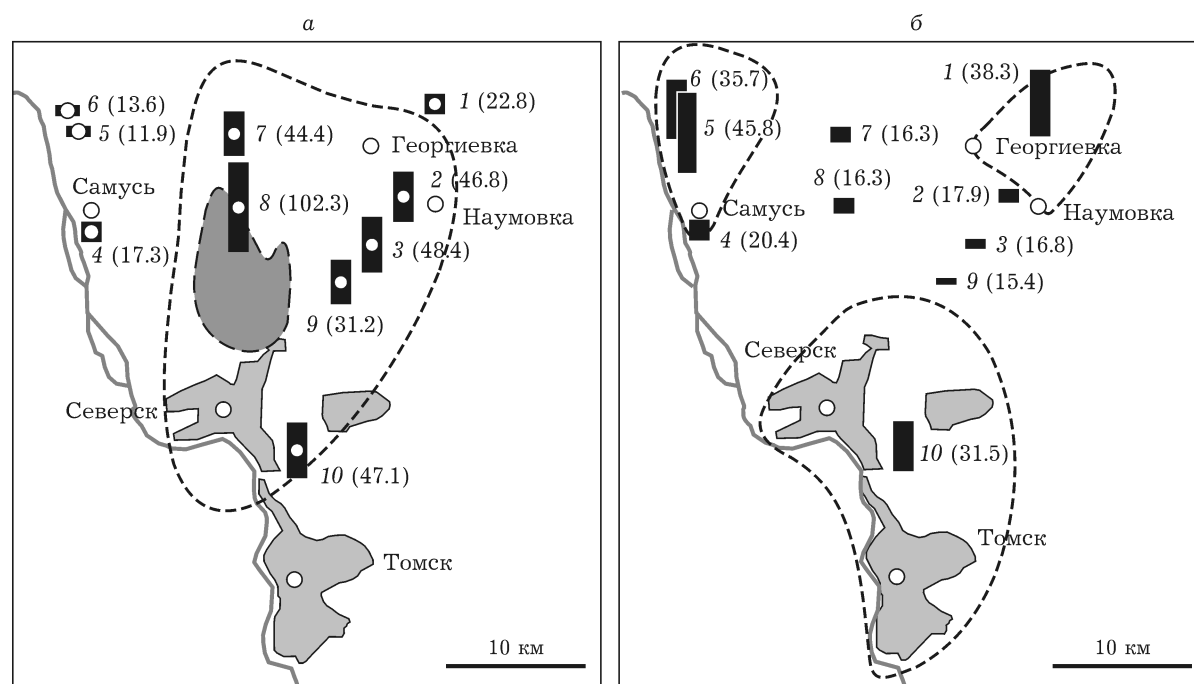


Рис. 1. Расположение точек отбора проб снежного покрова в 2010 г. в районе г. Северск (1–10). В скобках указаны: а – показатели пылеаэрозольной нагрузки, мг/(м²·сут); б – содержание частиц сажи в аэрозолях, мас. %.

ме обратнорассеянных электронов под графитовым напылением. Оценка объемного гранулометрического состава аэрозолей выполнена с помощью трафаретов [7]. Поиск тяжелых частиц производился путем уменьшения яркости поля зрения до погашения частиц, состоящих преимущественно из легких элементов (частиц сажи, алюмосиликатных шлаковых сфероидов). При этом частицы, состоящие из элементов с относительной атомной массой ≥ 56 (тяжелее, чем Fe), выделялись ярким свечением, так как, чем выше атомная масса элемента, тем больше отражение электронов и ярче частица. Всего обследовано ~7000 полей обозрения размером 212×159 мкм каждое, которые включали 300–500 видимых аэрозольных частиц размером ≥ 0.5 мкм. Определен элементный состав 402 индивидуальных аэрозольных частиц, из них 24 – сажи, 68 – алюмосиликатных сфероидов, 75 – железосодержащих сфероидов, а 238 – частиц, содержащих тяжелые элементы: лантаноиды, Y, Zr, Sr, Ba, Au, Ag, Mo, Sn, Pb, Zn, Cu, W, Cr, Co, Bi, Ga.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

За зимний период 2010 г. на расстоянии до 25 км к северо-востоку от Северска пыле-аэрозольная нагрузка составила 31.2–102.3 мг/(м²·сут), в среднем 53.4 мг/(м²·сут). Согласно местной “розе ветров”, этот участок

находится под воздействием основного шлейфа выбросов СХК (см. рис. 1, а) [4].

Электронно-микроскопическое исследование показало, что аэрозольные частицы состоят из трех основных групп: 1) частиц сажи; 2) доминирующей группы алюмосиликатных шлаков, преимущественно полых сферических частиц, часто пузыристых; 3) железосодержащих сферических частиц и их обломков, в том числе в тесном срастании с алюмосиликатными шлаками. Нужно отметить, что Fe-содержащие сфероиды под электронным микроскопом отличаются от основной затемненной массы серым тусклым блеском; содержание железа в исследованных 75 индивидуальных частицах варьирует от 8.18 до 95.85 мас. % (с примесью Cu, Zn и других металлов) (табл. 1, рис. 2).

Частицы сажи в аэрозолях

В пределах основного шлейфа выбросов СХК содержание сажи в аэрозолях низкое и равно 15.4–17.9 мас. % (см. рис. 1, б). Однако на удалении первых километров от населенных пунктов с подветренной стороны оно резко возрастает и достигает 45.8 мас. %. Загрязнение сажой аэрозолей в окрестностях пос. Самусь (точки 5, 6) и в пригороде Северска (т. 10) мы связываем с локальными выбросами местных котельных и небольших предприятий. Частицы сажи имеют, как правило, таб-

ТАБЛИЦА 1

Гранулометрический состав аэрозолей района Сибирского химического комбината

Номер пробы	Расстояние от центра г. Северск, км	Алюмосиликатные шлаковые сфероиды		Частицы сажи		Fe-содержащие сфероиды		Объемная доля мелких частиц (<20 мкм), %
		Размер, мкм	Объемная доля, %	Размер, мкм	Объемная доля, %	Размер, мкм	Объемная доля, %	
1	27.8	20–50	1	20–150	10	<2–3	0.1	90
2	21.0	~50	0.5	50–100	0.01	8–10	0.1	95
		20–50	3	20–50	1	2–5	1	
3	16.9	~50	1	50–100	1	8–10	0.5	88
		20–50	5	20–50	5			
9	13.2	50–120	1	50–100	8	10–25	1	46
		20–50	40	20–50	5			
10	6.85	50–120	25–30	50–100	20	20–40	1–2	40
		20–50	10					

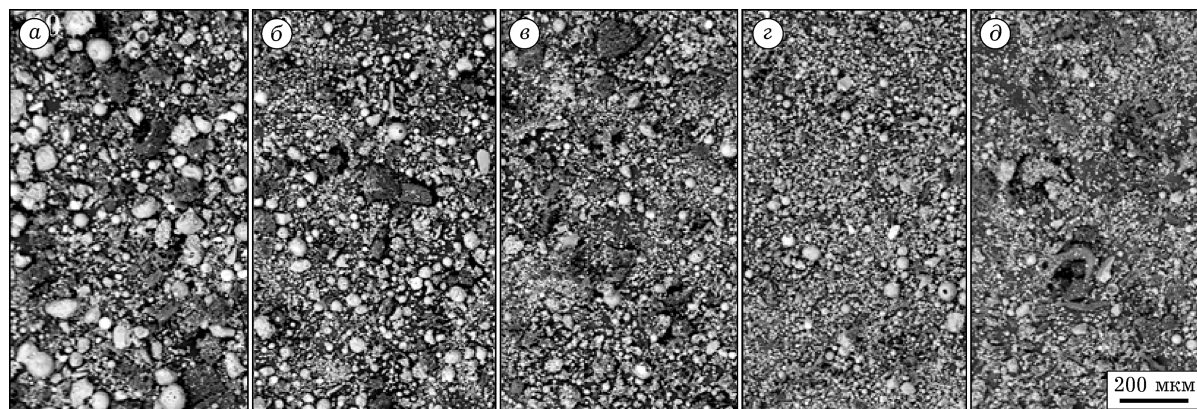


Рис. 2. Обзорные снимки проб аэрозолей в режиме обратнорассеянных электронов. Номер пробы: 10 (а), 9 (б), 3 (в), 2 (г), 1 (д).

литчатую и неправильную форму (см. рис. 2, т. 9, 10). В аэрозолях вблизи деревень Наумовка и Георгиевка встречаются крупные, удлиненные, закрученные частицы сажи, напоминающие волокнистую структуру древесины (см. рис. 2, т. 1). По-видимому, эта форма соответствует доминирующему локальному загрязнению от выбросов дровяного печного отопления. Поверхность частиц сажи ноздреватая, с большим количеством каверн и пор, благодаря чему к ней с легкостью прилипают мелкие металлосодержащие частицы. Спектрограмма 24 частиц сажи показывает, что они на 80–100 % состоят из аморфного углерода с примесями О (до 7–10 %), Si (до 2–5 %), Al, S, K, Ca (0.п %).

Гранулометрический состав аэрозолей

Гранулометрический состав аэрозолей в районе изменяется закономерно. В ближайшей к Северску точке отбора (т. 10, в 6.85 км) аэрозоли характеризуются обилием крупных частиц. Почти треть объема аэрозолей составляют крупные алюмосиликатные шлаковые частицы размером 50–150 мкм, примерно 10 % – более мелкие алюмосиликатные частицы размером 20–50 мкм, преимущественно сферической формы; примерно 20 об. % – частицы сажи размером 50–100 мкм, в основном в виде таблитчатых обломков; еще 1–2 об. % составляют железосодержащие сфероиды диаметром 20–40 мкм (см. табл. 1, рис. 2, т. 10). Остальное (почти 40 %) – частицы размером менее 20 мкм.

При удалении от Северска на 13.2 км к северо-востоку (т. 9) доля крупных алюмосили-

катных сфероидов и крупных частиц сажи резко уменьшается (до 1 и 8 об. % соответственно) (см. рис. 2). Одновременно возрастает доля мелких (20–50 мкм) алюмосиликатных сфероидов (до 40 об. %). Доля железосодержащих сфероидов диаметром не более 25 мкм составляет примерно 1 об. %.

На расстоянии 21 км от Северска (т. 2) доля алюмосиликатных сфероидов размером свыше 20 мкм в аэрозолях уменьшается до 3.5 об. %, а основная масса (95 об. %) представлена частицами размером менее 20 мкм. На удалении 27.8 км от Северска аэрозольные частицы становятся еще мельче (см. рис. 2, т. 1), за исключением частиц сажи местного происхождения, которые выделяются большим размером и удлиненной формой.

Следовательно, по мере перемещения аэрозольных выбросов в атмосфере происходит фракционирование частиц по их размерам, массе и форме частиц. Более крупные и плотные частицы выпадают вблизи источников загрязнения, а пустотелые мелкие алюмосиликатные частицы сферической формы, как и чешуйчатые и тонкодисперсные частицы, мигрируют на дальние расстояния. При этом не исключено, что тяжелые металлосодержащие микрочастицы могут мигрировать на дальние расстояния в случае их прикрепления к легким шарам и частицам сажи.

Макрокомпонентный состав аэрозолей

Макрокомпонентный состав зольной (минеральной) части для всех образцов аэрозолей однообразен, мас. %: SiO₂ 64, Al₂O₃ 21.7, Fe₂O₃

ТАБЛИЦА 2

Интегральный макрокомпонентный состав аэрозолей района Сибирского химического комбината по данным ICP-AES (без учета сажи), мас. %

Номер пробы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	MnO
4	63.43	19.66	9.85	1.80	0.50	1.44	0.29	0.94	0.21	1.75	0.12
5	62.35	20.08	7.95	1.63	1.46	1.33	0.42	1.02	0.58	3.08	0.10
6	64.65	22.28	6.71	1.58	1.37	1.43	0.41	0.98	0.25	0.25	0.10
8	64.81	22.15	7.55	1.92	0.59	1.22	0.29	1.00	0.21	0.15	0.12
7	65.28	21.65	7.52	1.99	0.61	1.22	0.29	0.97	0.20	0.14	0.13
9	64.35	22.22	7.51	1.93	0.89	1.31	0.33	0.98	0.18	0.17	0.13
3	64.61	22.51	7.07	2.15	0.54	1.36	0.28	1.03	0.21	0.14	0.12
2	63.79	22.66	7.48	2.15	0.77	1.29	0.42	1.01	0.20	0.12	0.12
1	64.36	22.36	7.41	2.05	0.42	1.57	0.21	1.07	0.25	0.17	0.12
10	64.91	21.05	7.44	2.61	0.40	1.39	0.19	1.00	0.27	0.62	0.13
Среднее	64.25	21.66	7.65	1.98	0.75	1.36	0.31	1.00	0.26	0.66	0.12

7.65 [4] (табл. 2). Слабые локальные вариации состава аэрозолей отмечаются вблизи населенных пунктов: в окрестностях пос. Самусь и городов Северска и Томска они обогащены оксидом серы SO₃ (до 3 и 0.62 % соответственно). По нашему мнению, это связано с “дыханием города” – выбросами мелких промышленных предприятий, котельных и транспорта [4]. Помимо серы в аэрозолях окрестностей пос. Самусь отмечается двукратное увеличение содержания Р (до 1365 м. д.) при среднем содержании 660 м. д.

При низкой техногенной пылеаэрозольной нагрузке к северу от пос. Самусь (т. 5, 6), возможно, повышены доли природных аэрозо-

лей, в том числе калийсодержащих минералов. Как следствие, доля K₂O в аэрозолях здесь достигает 1.46 % при его среднем содержании 0.75 %.

Фазовый состав аэрозолей

С применением рентгеновской дифрактометрии выявлены основные фазы, составляющие зольную часть аэрозолей (в порядке убывания): кварц, муллит и гематит.

На рентгеновских дифрактограммах хорошо видны все 10 пиков кварца (рис. 3). В пробах аэрозолей, отобранных вблизи Северска, содержание кварца заметно выше по срав-

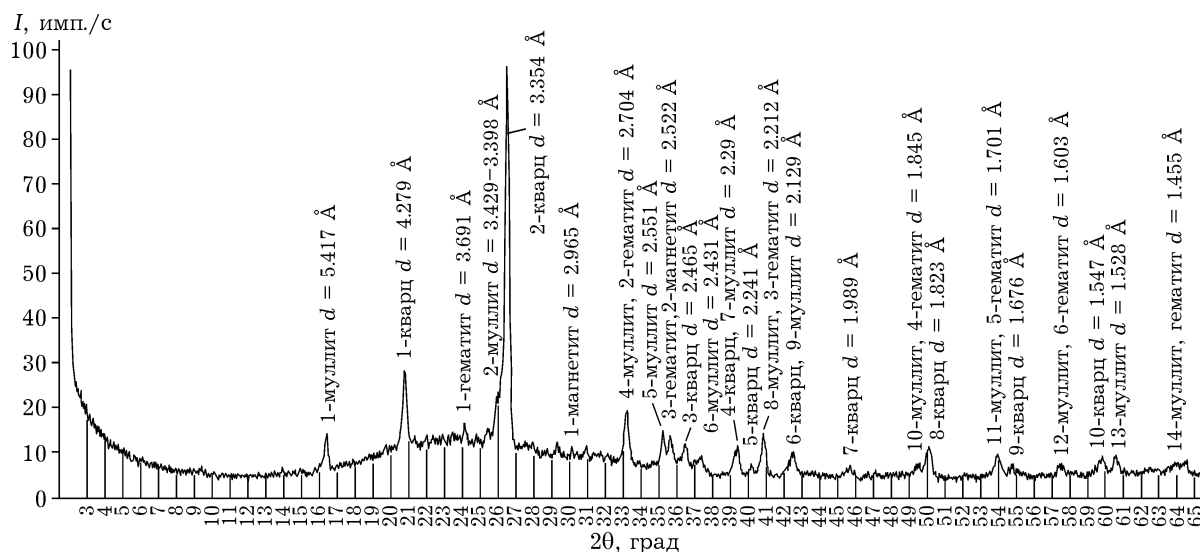


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма аэрозолей пробы № 3 с обозначением пиков кварца, муллита, гематита и магнетита.

ТАБЛИЦА 3

Интенсивности импульсов основных минеральных фаз и рентгеноаморфного галло на рентгеновских дифрактограммах аэрозолей района Сибирского химического комбината, имп./с

Точки Кварц	Муллит										Гематит*			Магнетит			РФА			
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	1	2	3	1	2		3		
2θ°	20.78	26.56	36.45	40.26	45.67	50.05	54.85	59.88	16.4	26	26.2	35.2	37	60.62	24.15	35.6	62.55	30.2	43.08	57
d, Å	4.277	3.358	2.466	2.241	1.987	1.823	1.674	1.545	5.408	3.426	3.399	2.551	2.431	1.528	3.687	2.522	1.486	2.962	2.100	1.616
4	20	92	7	2	2	8	3	5	8	12	19	8	2	5	3	6	2	0	0	12
5	17	80	5	3	2	7	2	4	8	10	16	7	2	5	0	5	2	0	0	12
6	18	83	5	2	3	6	2	5	7	8	15	6	3	3	0	5	0	1	0	12
8	18	92	6	3	3	9	4	5	9	12	21	9	3	5	4	8	2	2	0	13
7	16	74	5	2	3	7	1	3	9	12	19	8	3	4	3	7	2	2	0	12
9	18	94	6	3	3	8	2	5	8	12	18	9	3	5	3	8	0	0	0	12.5
3	17	86	6	3	3	7	3	4	8	12	18	9	3	4	4	7	0	3	0	12
2	18	79	6	2	2	8	3	6	8	13	20	9	2	5	3	8	3	1	0	12
1	13	67	5	3	1	6	0	3	8	10	18	7	3	4	3	6	2	0	0	12
10	24	100	7	3	4	12	3	7	7	11	17	9	3	6	4	6	2	1	0	11.5

* Пики 2, 3 – гематит + магнетит.

нению с более удаленными точками отбора: значения интенсивности пика кварца с $2\theta = 26.56^\circ$ (где θ – угол падения рентгеновского луча на плоскость образца) и $d = 3.358 \text{ \AA}$ (межплоскостное расстояние кристаллической решетки) в точках 4, 8, 9, 10 достигают 92–100 имп./с, а в точке 1 – всего 67 имп./с (табл. 3). Кварц является доминирующей минеральной фазой и его доля в аэрозолях составляет примерно одну треть.

Муллит переменного состава от $[9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O}, \text{F}_2)]$ до $[10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O}, \text{F}_2)]$ – типоморфная кристаллическая фаза техногенных аэрозолей, которая образуется при спекании тонкодисперсных алюмосиликатных частиц при высоких температурах. Этот минерал не характерен для природных аэрозолей Сибири [5, 8]. На рентгеновских дифрактограммах отчетливо заметны все 14 пиков муллита, в том числе четыре пика с параметрами: $2\theta = 16.37^\circ$, $d = 5.417 \text{ \AA}$; $2\theta = 35.2^\circ$, $d = 2.551 \text{ \AA}$; $2\theta = 37^\circ$, $d = 2.431 \text{ \AA}$; $2\theta = 60.61^\circ$, $d = 1.528 \text{ \AA}$ (см. рис. 3, табл. 3). Это свидетельствует о значительном содержании муллита в аэрозолях – в среднем 20 %.

Аэрозоли района обогащены кремнеземом (см. табл. 2), примерно половина которого (33 из 64 %) представлена в виде кристаллов кварца. Для муллита соотношение $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = (70-76) : (22-28)$, т. е. примерно одну треть составляет кремнезем. Следовательно, доля кремнезема, связанного с муллитом, достигает почти 7 %. Таким образом, по самым грубым оценкам, из 64 % общего содержания кремнезема в аэрозолях примерно 40 % приходится на кварц и муллит. Где еще в аэрозолях может сосредотачиваться примерно 24 % свободного кремнезема?

Судя по высокому рентгеноаморфному галло на дифрактограммах, в техногенных аэрозолях значительно содержание рентгеноаморфной фазы, что согласуется с данными других исследователей [5, 8]. Рентгеноаморфная фаза состоит из частиц стекла и кристаллов, размеры которых не превышают длину волны медного рентгеновского излучения $\text{CuK}\alpha$, равную 1.54178 \AA . В аэрозолях района изучения доля рентгеноаморфной фазы оценивается примерно в 25 %. Скорее всего, свободный кремнезем сосредоточен именно в этой фазе.

ТАБЛИЦА 4

Макрокомпонентный состав индивидуальных аэрозольных алюмосиликатных шлаковых частиц-сфероидов в районе Сибирского химического комбината по данным энергодисперсионного спектрометра (EDS) OXFORD, встроенного в сканирующий электронный микроскоп LEO 1430 VP, мас. %

Пробы*	R**, км	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
4 (7)	16.3	59.1	27.4	4.53	0.91	2.69	0.58	1.39	3.40
5 (2)	22.8	55.6	28.4	8.2	1.23	1.14	0.93	1.80	2.74
8 (2)	14.8	70.2	19.2	2.4	<0.4	<0.4	1.65	3.80	2.69
9 (11)	13.2	61.9	24.7	4.55	0.22	2.34	3.04	0.46	2.83
3 (21)	16.9	61.2	29.0	3.06	1.11	1.31	0.68	1.32	2.29
2 (2)	21.0	64.7	26.0	1.1	0.85	0.32	0.48	3.67	2.85
1 (8)	27.8	71.0	19.6	3.18	0.16	0.76	1.34	0.95	3.00
10 (15)	6.85	62.3	25.6	3.76	0.73	0.99	1.4	1.9	3.29
Среднее (68)		62.7	25.9	3.69	0.71	1.41	1.32	1.43	2.84
Максимальное		85.6	42.3	19.7	7.01	18.17	9.48	8.38	7.38
Минимальное		40.8	9.28	0.48	<0.4	<0.4	<0.4	<0.5	0.39

* В скобках приведено число частиц-сфероидов.

** Расстояние от г. Северск.

С помощью сканирующего электронного микроскопа изучены 68 частиц алюмосиликатных сфероидов размером 8–50 мкм (табл. 4). Несмотря на широкий диапазон вариаций, состав частиц однообразен для всех точек пробоотбора и, как и ожидалось, близок к среднему составу аэрозолей (см. табл. 2, 4, рис. 4, а), за исключением содержания Fe, Na, K. Исследованные алюмосиликатные сфероиды содержат в четыре раза больше щелочных оснований Na₂O и K₂O по сравнению со сред-

ним интегральным составом аэрозолей. Содержание железа в них, напротив, в два раза меньше по сравнению со средним интегральным составом, в который вносят вклад Fe-содержащие сфероиды.

Если допустить, что в алюмосиликатных сфероидах весь содержащийся глинозем Al₂O₃ (в среднем 25.9 мас. %) идет на образование муллита, то для такого количества Al₂O₃ нужно 8–10 % SiO₂. Следовательно, алюмосиликатные сфероиды примерно на 35.9 %

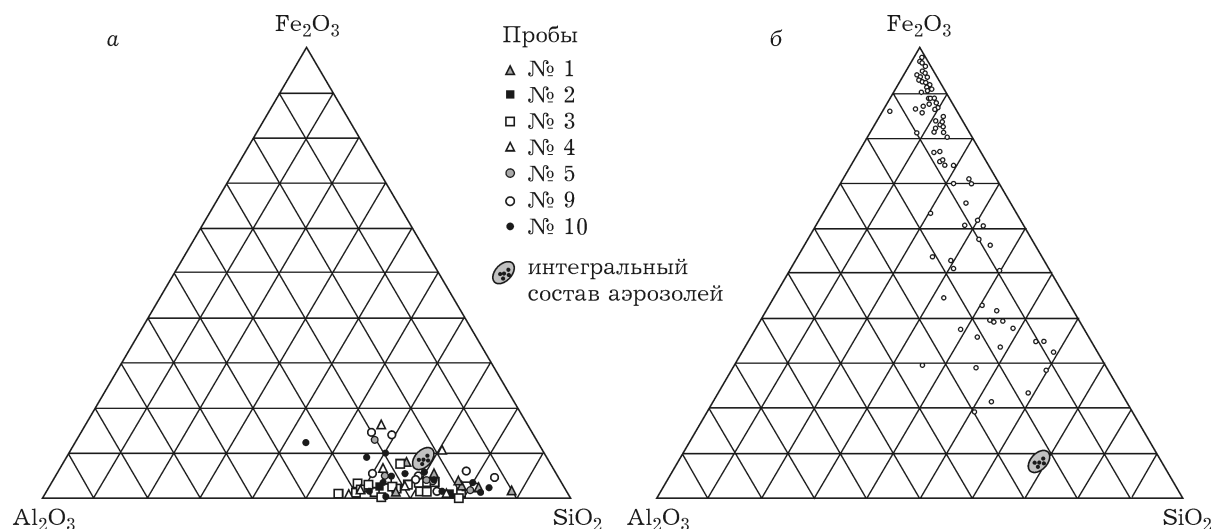


Рис. 4. Содержание SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ (в мас. %) в алюмосиликатных сфероидах (а) и в железосодержащих сфероидах (б) техногенных аэрозолей района г. Северск.

состоят из муллита. Поскольку алюмосиликатные сфероиды в среднем на 62.7 % состоят из SiO_2 , то после вычета количества кремнезема, связанного с муллитами, 52.7 % SiO_2 остается свободным и, предположительно, находится в виде кварца и кремнеземного стекла. Если предположить, что в нашей выборке алюмосиликатных сфероидов кварц и рентгеноаморфная фаза находятся в тех же соотношениях, как и в целом в аэрозолях, то доля каждой из этих фаз составляет примерно 25 мас. %. Таким образом, алюмосиликатные сфероиды, по видимому, состоят из кварца, муллита и стекла (SiO_2 с примесями Fe, Ca, Mg, K, Na и других элементов) (табл. 5).

На дифрактограммах хорошо выражен пик гематита $2\theta = 24.15^\circ$, $d = 3.691 \text{ \AA}$ с интенсивностью до 4 имп./с (см. табл. 3, рис. 3). На дифрактограммах аэрозолей для точек 2, 3, 6–8, 10 обнаруживается очень слабый пик магнетита $2\theta = 30.19^\circ$, $d = 2.965 \text{ \AA}$ с интенсивностью не более 2 имп./с. Второго пика с $2\theta = 43.08^\circ$, $d = 2.10 \text{ \AA}$ вообще нет, а третий пик с $2\theta = 57.0^\circ$, $d = 1.616 \text{ \AA}$ с интенсивностью 1 имп./с можно с трудом выделить на единственной дифрактограмме (т. 8). Таким образом, основной Fe-содержащий минерал в аэрозолях – гематит, а не магнетит и магнезиоферрит, как считалось ранее [5]. Состав Fe-содержащих сфероидов варьирует от спла-

вов алюмосиликатов с гематитом и магнезиоферритом до полностью гематитовых и магнезиоферритовых (см. рис. 4, б). При увеличении содержания Fe на поверхности алюмосиликатных сфероидов (рис. 5, а) кристаллизуется гематит, в виде дендритов (см. рис. 5, б), полигональных кристаллов (рис. 5, в) и их сростков (см. рис. 5, г). На снимках четко фиксируется тригональная сингония кристаллов гематита. В единичных случаях на поверхности алюмосиликатных сфероидов наблюдаются железосодержащие кристаллы кубической сингонии, предположительно магнетита (см. рис. 5, д). Магнезиоферрит, как правило, образует сфероиды со своеобразной симметричной скелетной структурой поверхности (см. рис. 5, е, ж). В виде мелких сфероидов встречаются частицы самородного железа с содержанием Fe до 96 %, в которых есть примеси Mn (до 9.9 %), Zn (до 9.2 %), K (до 2.2 %), Sn (до 1.7 %), Ti (до 1.18 %). Железосодержащие сфероиды, как и алюмосиликатные, внутри полые (см. рис. 5, з).

Обычно в железосодержащих сфероидах доля кальция незначительна – от 0.7 до 1.39 %. Исключение составляют две подгруппы сфероидов, в которых содержание Ca выше. Сфероиды первой подгруппы имеют “изъеденную” кавернозную поверхность (см. рис. 5, и) и содержат до 25 % кальция (в среднем 20 %). Вто-

ТАБЛИЦА 5

Минерально-фазовый состав аэрозольных алюмосиликатных шлаковых частиц-сфероидов в районе Сибирского химического комбината, %

Пробы*	R**, км	Стекло (SiO_2 с примесями Al, Fe и др.)	Муллит ($[(9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O}, \text{F}_2))]$)	Кварц (SiO_2)
4 (7)	16.3	~25	36–38	23–26
5 (2)	22.8	~25	37–40	19–22
8 (2)	14.8	~25	25–27	38–40
9 (11)	13.2	~25	32–34	27–30
3 (21)	16.9	~25	38–40	25–28
2 (2)	21.0	~25	34–36	30–32
1 (8)	27.8	~25	25–27	38–40
10 (15)	6.85	~25	33–36	27–30
Среднее (68)		~25	34–36	34–37
Максимальное		~25	55–59	41–46
Минимальное		~25	12–13	33–35

* В скобках приведено число частиц-сфероидов.

** Расстояние от г. Северск.

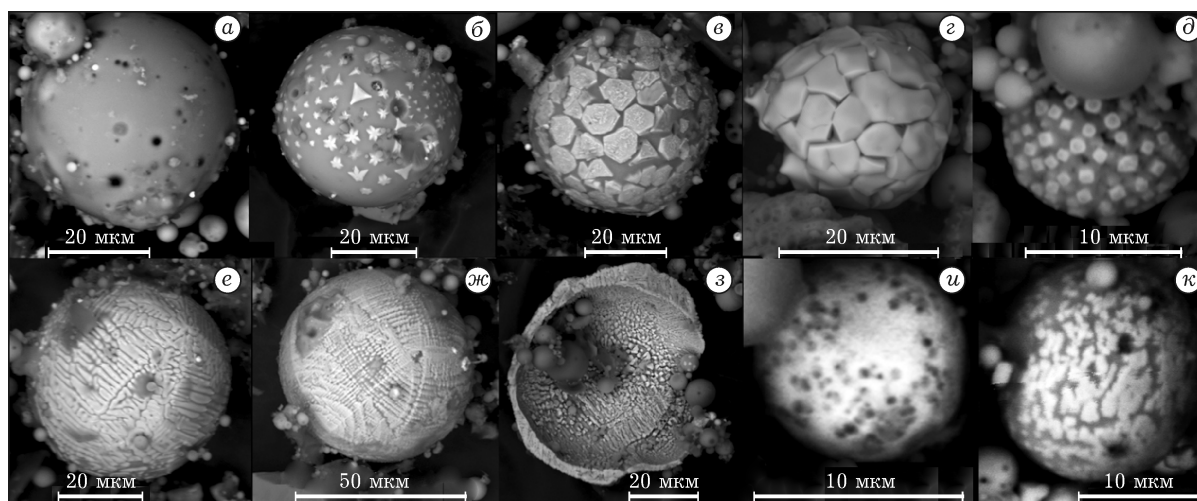


Рис. 5. СЭМ-снимки в режиме обратнорассеянных электронов: кристаллизация гематита на поверхности алюмосиликатных полых сфероидов (а–г); кристаллизация магнетитов на поверхности аэрозольного сфероида (д); аэрозольные магнезиоферритовые сфероиды (е–з); кавернозная (и) и “узорчатая” (к) поверхности обогащенных кальцием железосодержащих сфероидов.

рую подгруппу составляют сфероиды, поверхность которых отличается “узорчатостью” (см. рис. 5, к). В них содержится 2–3 % кальция. В аэрозолях основного шлейфа выбросов СХК обнаружены редкие бесформенные шлаковые массы CaO, что согласуется с результатами рентгеновской дифрактометрии.

По данным рентгеновской дифрактометрии, в аэрозолях основного шлейфа выбросов СХК содержание гематита составляет примерно 10 %, а на периферии оно снижается почти вдвое.

Среди Fe-содержащих частиц помимо сфероидов встречаются редкие угловатые, щеповидные и закрученные образования с примесями Cr, Mn, Ni, Zn, C и O, содержание которого варьирует от 0 до 50 %. Предположительно, это частицы хромированной стали, чугуна и других железных сплавов, окисленных в разной степени. Очень редко в аэрозолях наблюдаются кристаллы природного пирита, халькопирита и их обломки. Также зафиксированы следующие минералы (в порядке убывания): плагиоклазы, калиевый полевой шпат, кальцит, анкерит, ангидрит, слюды, сидерит, амфиболы. По-видимому, среди частиц кварца преимущественно техногенного происхождения присутствует и природный кварц, обломки кристаллов которого редко зафиксировались под электронным микроскопом.

На поверхности тонкого слоя аэрозолей с общей площадью 470 мм² обнаружено всего 238

частиц, которые содержат элементы с относительной атомной массой более 56 (тяжелее Fe). Размер их в среднем не превышает 10 мкм. Из них 98 частиц представляют собой соединения литофильных и редкоземельных элементов – геохимических индикаторов выбросов СХК [4]:

1. 45 частиц – оксиды и фосфаты Y, лантаноиды (La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er), радиоактивный Th и элементы платиновой группы (Os, Ir). Некоторые частицы по составу близки к монациту. При этом в пределах основного шлейфа выбросов СХК они встречаются в 2–3 раза чаще, чем на периферии. Как правило, размеры частиц не превышают 5 мкм, они крепятся к поверхности более крупных частиц и окружены алюмосиликатной массой.

2. 36 частиц – фосфаты и сульфаты Ba с примесью Sr. Мельчайшие частицы, в том числе в виде сфероидов размером до 5, редко 10–20 мкм (рис. 6, а).

3. 17 частиц – силикаты с Zr, как правило, в виде мелких удлиненных кристаллов, возможно, циркона (см. рис. 6, б). Изредка Zr и РЗЭ входят в состав алюмосиликатных шлаков (см. рис. 6, в, г). Подобный состав шлаков указывает на высокие температуры их образования. В табл. 6 приведены составы алюмосиликатных шлаков с Zr и РЗЭ, а также фосфатного сфероида Sr–Ba. Необходимо отметить, что в аэрозолях отсутствуют частицы оксидов U (с содержанием 1–2 %). Следовательно

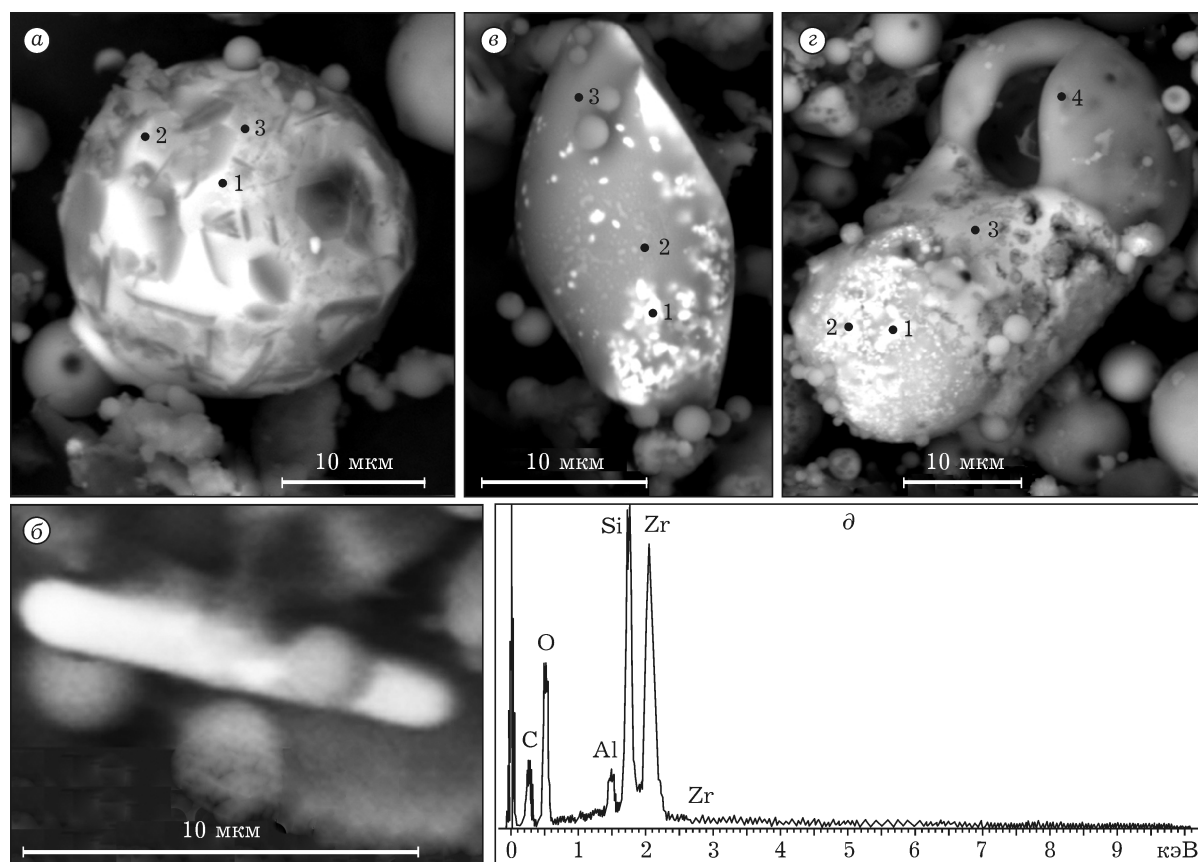


Рис. 6. СЭМ-снимки аэрозольных частиц-индикаторов выбросов Сибирского химического комбината в режиме обратнорассеянных электронов. Расположение точек спектрометрического сканирования: а – сфероид фосфатов Ва и Sr, б – кристаллы $ZrSiO_4$, в – частица алюмосиликатная шлаковая частица с примесью $Fe(Mn)_2O_3$ и $ZrSiO_4$, г – алюмосиликатная шлаковая частица с фосфатами РЗЭ, д – спектр кристалла $ZrSiO_4$.

ТАБЛИЦА 6

Элементные составы частиц в точках сканирования, мас. %

Номер точки	O	Al	Si	P	Fe	S	La	Ce	Nd	Zn	Na	Mg	K	Ca	Ti	Sr	Ba	Mn	Zr
Шлаковый сфероид с фосфатами Ва–Sr (см. рис. 6, а)																			
1	38.76	14.68	0.53	12.06	1.82	0.93	–	–	–	–	–	–	–	–	–	5.15	26.09	–	–
2	51.35	22.07	1.68	7.63	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	3.45	13.82	–	–
3	43.58	15.39	1.44	10.73	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.19	–	4.8	23.87	–	–
Алюмосиликатная шлаковая частица с Zr (см. рис. 6, в)																			
	O	Al	Si	–	Fe	–	–	–	–	–	–	Mg	K	Ca	Ti	–	–	Mn	Zr
1	40.6	4.33	7.78	–	8.14	–	–	–	–	–	–	–	1.12	0.24	–	–	–	–	37.9
2	45.69	10.28	20.53	–	14.6	–	–	–	–	–	–	0.27	2.72	0.47	0.27	–	–	0.33	4.83
3	59.77	9.38	17.16	–	8.18	–	–	–	–	–	–	0.42	1.86	0.47	0.3	–	–	–	2.46
Алюмосиликатная шлаковая частица с фосфатами РЗЭ (см. рис. 6, г)																			
	O	Al	Si	P	Fe	S	La	Ce	Nd	Zn	Na	Mg	K	Ca	Ti	Sr	Ba	Mn	Zr
1	41.7	6.9	12.7	8.5	–	–	6.93	13.6	4.28	3.2	–	0.9	0.7	0.64	–	–	–	–	–
2	48.0	8.1	12.3	6.3	1.1	–	4.94	10.8	3.72	3.2	–	–	0.96	0.64	–	–	–	–	–
3	56.2	2.9	16.7	–	5.9	0.7	–	–	–	–	–	–	–	15.4	2.28	–	–	–	–
4	57.3	7.4	30.4	–	0.9	–	–	–	–	–	1.5	0.68	1.84	–	–	–	–	–	–

Примечание. Прочерк – ниже предела обнаружения.

но, уран – один из основных геохимических индикаторов СХК – присутствует в аэрозолях в рассеянной форме.

Среди частиц халькофильных и литофильных элементов чаще встречаются следующие: оксиды Sn (25 частиц), близкие по составу к касситериту; обломки W (19 частиц); оксиды Sb в виде октаэдрических кристаллов (14 частиц). Частицы W отличаются очень мелкими размерами (0,1–2 мкм). Халькофильные частицы Sb, Pb, Mo и литофильные Sn формируют самостоятельные минеральные выделения, преимущественно в виде оксидов, реже карбонатов, силицитов и силикатов, их размеры могут достигать 10 мкм и более. Зафиксированы фосфаты Pb и оксиды Bi. Часто металлы Zn, Co, Ni присутствуют в виде примесей (>2 %) в оксидах Fe. Найден природный галенит (единичные частицы).

Халькофильная геохимическая специфика локального аэрозольного загрязнения вблизи пос. Самусь [4] проявляется в минеральном составе аэрозолей: сульфиды Cu, Zn, Fe в виде обломков пирита, халькопирита и сфалерита (изучено семь частиц), оксидов Mo, прилипших к частицам сажи (изучено десять частиц). Эти сульфидные частицы, по-видимому, связаны с низкотемпературными местными выбросами.

Ряд элементов с ничтожным валовым содержанием формируют самостоятельные минеральные выделения, как, например, сульфиды серебра с примесями Ga (8 частиц в пробе т. 10) и пять аэрозольных частиц “самородного” Au.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в аэрозолях доминируют техногенные алюмосиликатные и Fe-содержащие шлаковые сфероиды и частицы сажи при низком содержании природных минералов. По мере перемещения аэрозольных выбросов в атмосфере более крупные и плотные частицы выпадают вблизи источников, а пустотелые мелкие алюмосиликатные частицы сферической формы, чешуйчатые и тонкодисперсные частицы, а также прилипшие к ним тяжелые металлсодержащие микрочастицы мигрируют на дальние расстояния. В том

случае, если тяжелые частицы прикрепляются к легким “плавающим” частицам, дальность их массопереноса существенно возрастает.

С помощью рентгеновской дифрактометрии выявлено, что аэрозоли в основном формируются кварцем, рентгеноаморфной фазой, муллитом и гематитом (в порядке убывания). Среди Fe-содержащих фаз гематит доминирует над магнетитом и магнезоферритами. Изучение алюмосиликатных и Fe-содержащих сфероидов под электронным микроскопом со встроенным спектрометром показало, что макрокомпонентный состав доминирующих групп аэрозолей (без учета сажи) однообразен и формируется в основном из трех компонентов, %: SiO₂ 64, Al₂O₃ 21,7, Fe₂O₃ 7,65. С применением атомно-эмиссионного и масс-спектрометрического анализа на индуктивно связанной плазме установлено, что в составе аэрозолей преобладают все те же Si, Al, Fe [4]. В условиях кислородной среды и высокотемпературных условий образования алюмосиликатных шлаков, несомненно, наиболее вероятная форма нахождения аэрозолеобразующих элементов Si, Al, Fe – оксиды. Расчетный оксидный состав практически совпадает со средним составом алюмосиликатных сфероидов – доминирующей группы аэрозольных частиц. Муллит, кварц и кремнеземное стекло, вероятно, являются основными фазами, слагающими алюмосиликатные сфероиды. При увеличении содержания Fe наблюдается постепенный переход алюмосиликатных сфероидов в Fe-содержащие.

На основании анализа распределения и состава аэрозольных частиц, в том числе частиц с тяжелыми элементами, выделены высоко- и низкотемпературные типы техногенных аэрозолей, которые связаны с тремя основными источниками выбросов в районе г. Северск.

1. Низкотемпературный тип локального масштаба. Аэрозоли, формируемые источниками локального масштаба – выбросами дровяного и угольного отопления мелких котельных и предприятий деревень Наумовка, Георгиевка и пос. Самусь [4], характеризуются высоким содержанием сажи, наличием в их составе сульфидов халькофильных элементов

Pb, Zn, Cu и оксидов Sb, Mo (по-видимому, примеси в углях).

2. Низкотемпературный тип. В аэрозолях так называемого дыхания города протяженного масштаба, создаваемого интегральными выбросами многочисленных мелких промышленных предприятий и транспорта как Северска, так соседнего Томска, типоморфными фазами являются обломки стали (практически 100 % из Fe), чугуна (Fe с содержанием C), сложные оксиды вольфрама и олова, частицы сульфидов серебра, а также частицы золота. Микрочастицы золота, как правило, прикреплены к более крупным частицам сажи.

3. Высокотемпературный тип регионального масштаба. В аэрозолях, формируемых выбросами СХК регионального масштаба, сажистые частицы содержатся в небольших количествах. Типоморфные фазы представлены алюмосиликатными полыми сфероидами, которые состоят из муллита, кварца и стекла SiO_2 . При увеличении содержания Fe в шлаках кристаллизуется гематит (1–2 % от общей массы аэрозолей), магнетит и магнезоферрит. Геохимически индикаторы выбросов СХК в виде РЗЭ, Y, Th, Sr, Ba в аэрозолях

присутствуют в форме оксидов, фосфатов, в том числе силикатов циркония и фосфатов РЗЭ, редко сульфатов Ba, Sr.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 09-05-00839 и 14-05-00289).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Язиков Е. Г. Экогеохимия урбанизированных территорий юга Западной Сибири: Автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. Томск, 2006. 47 с.
- 2 Язиков Е. Г., Таловская А. В., Жорняк Л. В. Оценка эколого-геохимического состояния территории г. Томска по данным изучения пылеаэрозолей и почв. Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2010. 264 с.
- 3 Жорняк Л. В., Язиков Е. Г. // Изв. вузов. Геология и разведка. 2008. № 4. С. 82–84.
- 4 Артамонова С. Ю. // Химия уст. разв. 2012. Т. 20, № 4. С. 405–418.
- 5 Язиков Е. Г., Голева Р. В., Рихванов Л. П., Дубинчук В. Т., Шатилов А. Ю. // ЗВМО. 2004. № 5. С. 53–62.
- 6 Язиков Е. Г., Голева Р. В., Рихванов Л. П., Дубинчук В. Т., Шатилов А. Ю. // Сиб. экол. журн. 2006. № 3. С. 315–324.
- 7 Логвиненко Н. В., Сергеева Э. И. Методы определения осадочных пород: учеб. пособие для вузов. Л.: Недра, 1986. 240 с.
- 8 Артамонова С. Ю., Лапухов А. С., Мирошниченко Л. В., Разворотнева Л. И. // Химия уст. разв. 2007. Т. 15, № 6. С. 643–652 с.