

УДК 504.3.054:620.26+663

## Геохимические особенности аэрозольного загрязнения в районе Сибирского химического комбината

С. Ю. АРТАМОНОВА

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

E-mail: artam@igm.nsc.ru

(Поступила 30.05.11; после доработки 12.07.11)

### Аннотация

Приведены результаты исследования аэрозолей в районе г. Северска (Томская обл.), выполненные в 2010 г. с использованием масс-спектрометрического и атомно-эмиссионного методов с индуктивно связанной плазмой. С помощью ГИС-методов выделены геохимические индикаторы техногенных аэрозолей Сибирского химического комбината, определены их основные ореолы распространения. Приведен сравнительный анализ полученных результатов с опубликованными ранее данными.

**Ключевые слова:** Сибирский химический комбинат, аэрозольное загрязнение, выбросы, снежный покров, техногенные аэрозоли, геохимические индикаторы, редкоземельные элементы, естественные радионуклиды, изотопы, экологический риск, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

### ВВЕДЕНИЕ

Предприятия Минатома, производящие обогащенный уран и плутоний и перерабатывающие радиоактивные отходы, всегда были объектом повышенного внимания со стороны общественности и экологов. Впервые изучением геохимических особенностей аэрозолей в районе г. Северска (Томская обл.) в пределах Сибирского химического комбината (СХК) – местного градообразующего предприятия ядерно-топливного цикла – занялись в Томском политехническом университете. В период работы реакторов по производству плутония в твердых осадках снежного покрова района было зафиксировано высокое содержание рентгеноаморфного вещества, наличие сферических частиц муллитов и магнезиоферритов, графита, асбеста, баделлеита ( $ZrO_2$ ), оксидов урана, ферритов, гематитов, металлических Au, Pb, Co, Fe, Ni техногенного происхождения [1]. Этот же комплекс техно-

генных минералов, за исключением оксидов урана, был выделен из почв и почвогрунтов района [2]. В качестве геохимических индикаторов выбросов СХК в снежном покрове определены U, Lu, Zn, F, Cs [3], в почвах – Sr, Eu, Lu [4]. Выявлено, что в почвах зоны влияния СХК соотношение  $(La + Ce)/(Yb + Lu) < 22$ , соотношение  $Ce/Eu = 14–26$ ,  $Th/U < 2.5$  [2, 4].

Цель настоящей работы – изучение элементного состава современных техногенных аэрозолей района Северска после остановки реакторов, когда основным видом производства СХК остается только переработка радиоактивных отходов (гексафторидов урана). В условиях Сибири снег служит идеальным модельным объектом для изучения состава и динамики выбросов промышленных предприятий, поскольку с начала ноября до конца марта в устойчивом снежном покрове фиксируются твердые аэрозольные частицы, а также частично сорбированные на твердых фазах газообразные продукты.

В районе Северска, как в целом на юге Западной Сибири, в зимнее время в приземном слое атмосферы и на высоте 0.5 км преобладают ветры южного и юго-западного направления. Это обуславливает основные потоки аэрозольных загрязнений от труб предприятий и котельных: доминирует ветровой снос аэрозольных частиц к северу и северо-востоку.

#### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В марте 2010 г. отобраны крупнообъемные пробы снежного покрова (50–70 л каждая) по трем маршрутам к северу и северо-востоку от Северска (рис. 1) согласно розе ветров. Для исключения влияния автодорог точки пробоотбора были удалены от них на расстояние не менее 200 м. Привязка точек выполнялась с помощью GPS-навигатора Etrex GARMIN с погрешностью 7–10 м.

Пробы оттаивали в баках вместимостью 70 л. Верхняя часть отстоянной талой воды подвергалась декантации, нижняя часть воды со взвесью

фильтровалась через бумажный фильтр “синяя лента”. Пыльность (содержание взвеси) определялась как отношение массы взвесей к объему талого снега, пылеаэрозольная нагрузка – как отношение массы взвесей к произведению площади отбора пробы и количества суток со дня образования устойчивого снежного покрова до дня отбора пробы.

Осадки снега переведены в раствор с применением двух методов: 1) сплавлением с КОН и  $\text{Na}_2\text{O}_2$  при  $550\text{ }^\circ\text{C}$  после предварительного озоления в течение 2 ч при  $450\text{ }^\circ\text{C}$ ; 2) разложением с помощью концентрированных кислот  $\text{HClO}_4$  и  $\text{HF}$  в автоклавах при температуре  $120\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2 сут. Атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой (АЭ-ИСП) на спектрометре IRIS Advantage (США) определены концентрации макроэлементов Ca, Mg, Na, K, S, Si, B, Ti, Fe, Mn, P и As [5, 6]. Относительная погрешность составляет не более 15 %, а нижние пределы обнаружения – от 0.1 до 0.0005 м. д. Масс-спектрометрическим методом с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) на установке ELEMENT (Finnigan Mat, Germany) с ультразвуковым распылителем U-5000AT+ определено содержание тяжелых металлов, редкоземельных элементов (лантаноидов), высокозарядных элементов (Hf, Nb, Ta, Zr, Ba, Rb, Sr, Y, радионуклидов Th и U) [7, 8]. Для коррекции матричного влияния и контроля приборного дрейфа в качестве внутреннего стандарта использован In с концентрацией 1 нг/л. Редкоземельные (РЗЭ) и высокозарядные элементы, а также Cd, Tl, Cu, Zn, Pb определены при низком разрешении, поскольку для них нет существенных наложений (за исключением наложения оксидов Ba на изотопы Eu). Элементы Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Mn, Na, Ni, P, Mo, Sc, Si, Ti, V, Sb были проанализированы при среднем разрешении; K, As – при высоком разрешении для выделения сигналов элементов от спектральных наложений. Пределы обнаружения элементов (за исключением макроэлементов) составляют от 0.1 до 0.01 млрд д. Относительное стандартное отклонение, независимо от элемента, не превышает 10 %, если определяемая концентрация выше предела обнаружения на порядок и более. С помощью метода МС-ИСП также определено соотно-

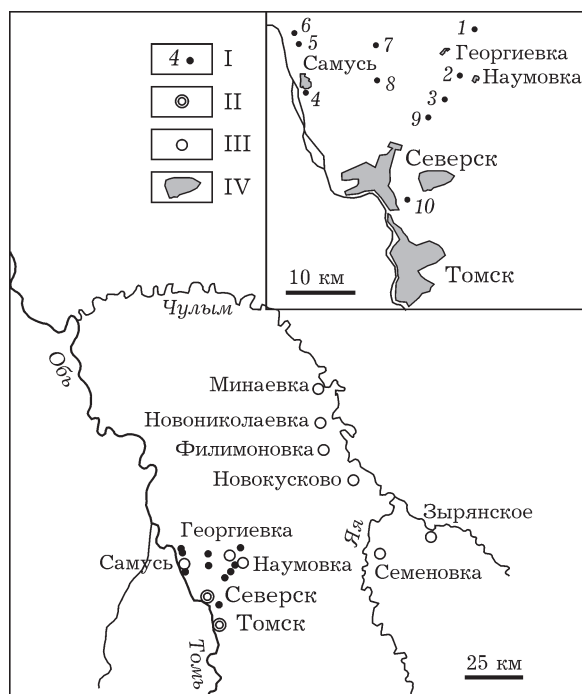


Рис. 1. Схема отбора проб в районе Северска: I – точки отбора проб (№ 1–10) снежного покрова в 2010 г.; II – города; III – поселки; IV – территории населенных пунктов; на врезке показано расположение точек отбора проб.

шение изотопов  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  с относительной погрешностью  $\leq 2\%$ . При измерении изотопных соотношений сканирование осуществлялось в течение 1 мин 50 с (по 1000 и более сканов каждого изотопа) [9].

Элементный состав отдельных аэрозольных частиц исследован на сканирующем электронном микроскопе LEO 1430 VP, снабженном энергодисперсионным спектрометром (EDS) OXFORD. Диаметр сканирующего пучка спектрометра составлял примерно 0.5 мкм, что позволило определить составы аэрозольных частиц размером 0.5–1 мкм.

На основе геокодированных снимков Landcat с помощью программных пакетов ArcView 3.3 с модулем Spatial Analyst и ENVI 4.01 подготовлен ГИС-проект района исследований. Элементный и ионный составы талого

снега и аэрозольных частиц внесены в ГИС-проект в виде отдельных тематических слоев. ГИС-проект создан в UTM-системе координат (зона 45, геоид – WGS-1984), совместимой с координатами точек по GPS-навигатору ETREX GARMIN.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

Распределение пыльности снежного покрова свидетельствует о том, что основной аэрозольный снос от Северска осуществляется в северном и северо-восточном направлении согласно розе ветров: в этом направлении на расстоянии до 21 км пылеаэрозольная нагрузка за зимний период 2010 г. составляла 31.2–102.3 мг/(м<sup>2</sup> · сут), среднее – 53.4 мг/(м<sup>2</sup> · сут)

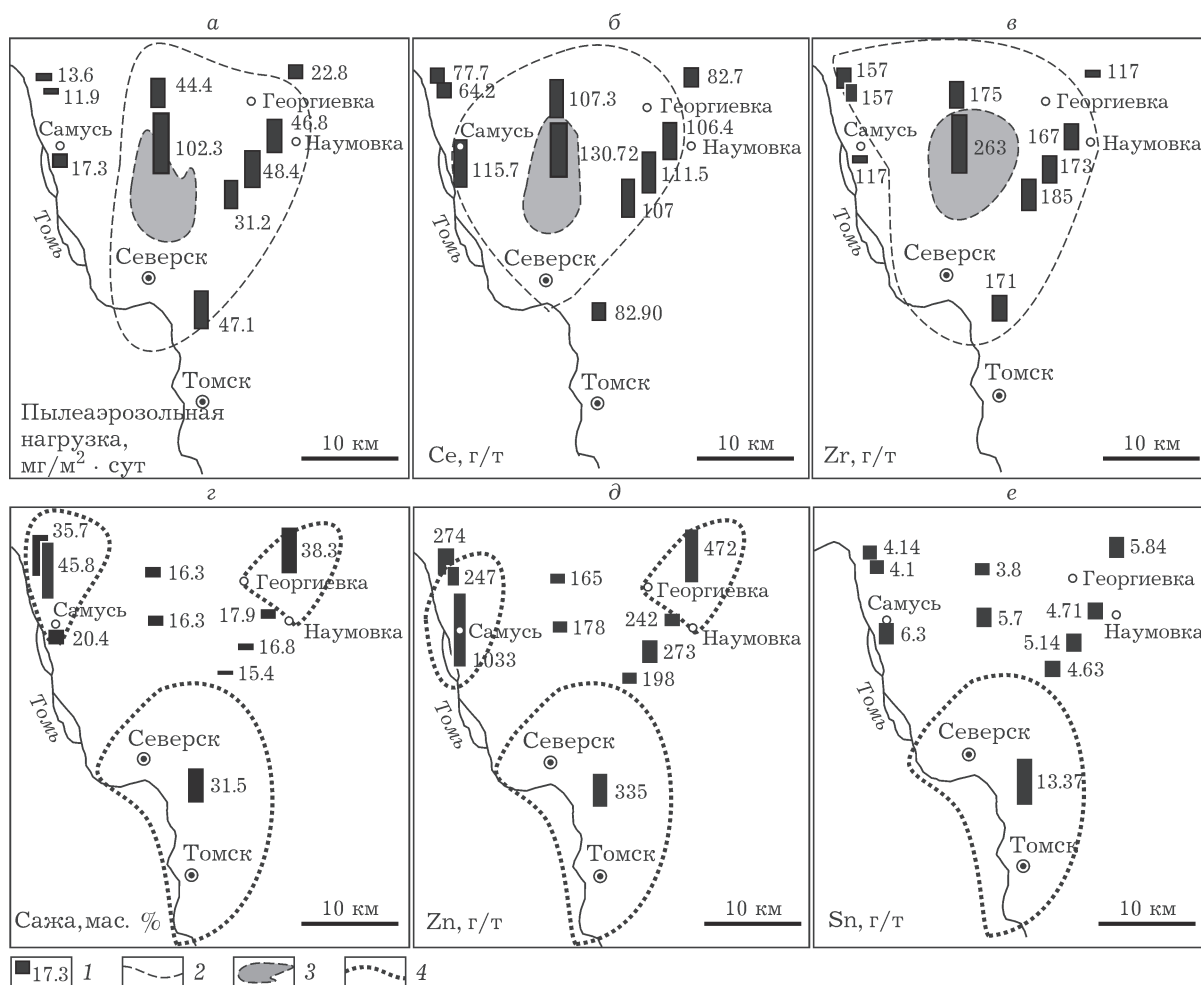


Рис. 2. Данные по пылеаэрозольной нагрузке в районе Северска (а) и содержанию в аэрозолях Се (б), Zr (в), сажи (г), Zn (д), Sn (е): 1 – диаграмма и содержание компонента в пробах аэрозолей; 2 – основной шлейф высокотемпературных выбросов СХК; 3 – область максимальных выпадений выбросов СХК; 4 – шлейфы локальных низкотемпературных аэрозольных выбросов.

(рис. 2, а). Эти данные хорошо согласуются с полученными ранее результатами примерно на том же участке (20–124 мг/(м<sup>2</sup>·сут), среднее 51.6 мг/(м<sup>2</sup>·сут)) [1], но существенно ниже пылеаэрозольной нагрузки в пределах собственно городских территорий (16–303 мг/(м<sup>2</sup>·сут) в пределах Томска) [10]. С удалением от Северска пылеаэрозольная нагрузка снижается, и в 27.8 км к северо-востоку она составляет всего 22.8 мг/(м<sup>2</sup>·сут) (см. рис. 2, а). Минимальная пылевая нагрузка установлена в пробах северо-северо-западного маршрута в окрестностях пос. Самусь – всего от 11.9 до 17.3 мг/(м<sup>2</sup>·сут).

Выявлены три участка, на которых аэрозоли обогащены частицами сажи: 1) в окрестностях деревень Наумовка и Георгиевка; 2) в окрестностях пос. Самусь; 3) в пригородах Северска и Томска (см. рис. 2, г). Содержание сажи в аэрозолях, отобранных в этих участках, составляет 32–46 % и обусловлено локальным загрязнением от печного отопления деревень, котельных пос. Самусь, а также “дыханием” города. (Под “дыханием” Томска и Северска автор понимает интегральные выбросы мелких городских промышленных предприятий и транспорта.) В то же время к северу и северо-востоку от Северска при высокой пылеаэрозольной нагрузке наблюдается низкое содержание сажи в

аэрозолях – всего 15–16 мас. %, что в 2–3 раза меньше по сравнению с ее содержанием в аэрозолях указанных трех участков. Согласно данным спектрограммы индивидуальных частиц сажи, на 80–100 % они состоят из аморфного углерода с примесями О до 7–10 %, Si – 2–5 %, Al, S, K, Ca – 0.п %.

Основу минеральной части аэрозолей формируют SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, доли которых в среднем составляют 64, 21.7 и 7.65 % соответственно. Алюмосиликатный состав аэрозолей выдержан для всех проб района, при этом кремнезема примерно в три раза больше, чем глинозема (рис. 3). В пробах аэрозолей северо-северо-западного маршрута, отобранных в окрестностях пос. Самусь, зафиксирован рост содержания Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (до 9.85 %). В этом направлении в пробах аэрозолей также повышается содержание SO<sub>2</sub> (до 3.1 %, среднее – 0.66 %), K<sub>2</sub>O (до 1.46 %, среднее – 0.75 %), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (до 0.58 %, среднее – 0.26 %) (см. рис. 3). Установлено, что содержание SO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O в значительной мере связано с содержанием сажи в аэрозолях: коэффициент корреляции R для этих элементов составляет 0.56, 0.78 и 0.49 соответственно. В пробах аэрозолей, отобранных в пригородах Северска и Томска (см. рис. 3, проба № 10), наблюдается слабое повышение содержания SO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, а также рост содержания CaO (до 2.61 %, среднее – 1.98 %).

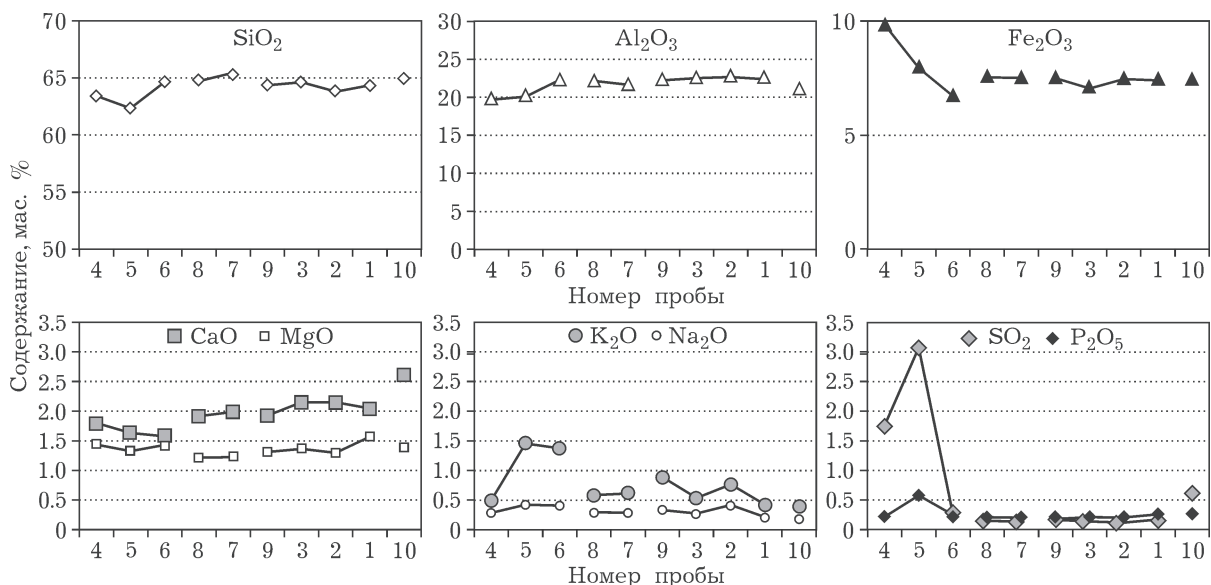


Рис. 3. Содержание макрокомпонентов в минеральной части аэрозолей района Северска в пробах 2010 г. (без учета сажи).

ТАБЛИЦА 1

Микроэлементный состав аэрозолей, ICP-MS, м. д.

Профили	Номер пробы*	D**, км	Pb	Zn	Sb	Co	Ni	Cu	Cd	Bi	Mo	W	Sn	Sr	Ba	Y	Nb	Zr	Hf
Кларк		17	67	0.4	17.3	47	28	0.09	0.16	1.1	1.9	2.1	320	624	21	12	193	5.3	
ССЗ	4	16.2	152	1.033	14.6	36	304	130	10.6	15.5	38	5.17	6.30	452	1401	39.7	18.0	117	Н. о.
	5	22.8	89	247	5.2	14.1	112	299	1.19	4.9	16.9	2.68	4.09	255	919	23.4	14.4	157	Н. о.
	6	24.7	109	274	5.4	15.7	61	80	0.76	1.42	3.0	2.77	4.14	343	1079	28.1	14.0	157	Н. о.
С	8	14.7	117	178	5.3	24	83	77	0.84	1.70	3.5	2.79	5.70	588	1620	44.7	28.0	263	13.0
	7	20.1	65	165	3.4	17.2	66	54	0.50	1.06	2.6	2.80	3.78	435	1228	37.2	21.9	175	Н. о.
ССВ	9	13.2	103	198	5.5	19.0	70	70	0.88	1.58	3.0	2.59	4.63	428	1263	36.8	21.1	185	Н. о.
	3	16.9	106	273	6.2	20	79	66	0.95	1.57	2.9	2.44	5.14	478	1355	38.9	22.7	173	Н. о.
	2	21.0	90	242	4.9	20	89	67	0.81	1.42	2.5	2.54	4.71	489	1373	37.5	21.8	167	7.1
	1	27.8	154	472	8.1	16.5	69	67	1.07	1.62	2.3	2.02	5.84	348	1018	28.8	16.3	116	Н. о.
ЮВ	10	6.85	64	335	3.4	16.3	65	100	1.26	1.74	4.9	4.74	13.37	359	1033	29.4	15.7	171	Н. о.

Профили	Номер пробы*	D**, км	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	U	Tl
Кларк		31	63	7.1	27	47	1.0	4.0	0.7	3.9	0.83	2.3	0.3	2.0	0.31	10.5	2.7	0.9	
ССЗ	4	16.2	59	116	14.9	51.4	9.3	1.90	9.17	1.33	9.50	1.90	5.77	0.90	5.30	0.77	15.6	9.1	0.78
	5	22.8	43	64	9.3	32.1	6.1	1.01	5.54	0.76	5.40	1.09	3.33	0.54	2.61	0.40	14.1	4.3	0.38
	6	24.7	43	78	10.4	35.7	7.2	1.27	5.65	0.90	6.22	1.30	4.01	0.67	3.07	0.57	14.2	5.4	0.30
С	8	14.7	68	131	17.0	58.2	11.1	1.89	9.93	1.42	10.25	2.07	6.20	1.01	6.00	0.88	24	9.8	1.73
	7	20.1	55	107	13.7	46.8	8.5	1.55	7.82	1.11	8.58	1.74	5.13	0.79	4.98	0.72	18.7	7.5	1.13
ССВ	9	13.2	56	107	13.7	47.2	8.5	1.60	7.96	1.14	8.57	1.73	5.00	0.79	4.75	0.71	19.6	7.5	0.90
	3	16.9	58	111	14.5	49.6	9.0	1.63	8.14	1.22	8.89	1.75	5.14	0.81	5.12	0.72	20	7.9	1.36
	2	21.0	57	106	13.7	48.1	8.5	1.52	8.25	1.14	8.61	1.71	5.14	0.83	5.01	0.73	19.6	7.2	0.94
	1	27.8	43	83	10.7	36.7	6.5	1.18	6.20	0.86	6.53	1.26	3.81	0.60	3.59	0.53	14.3	5.6	0.84
ЮВ	10	6.85	44	83	10.9	39.0	7.1	1.23	6.11	0.94	7.22	1.39	4.02	0.62	2.63	0.62	16.0	6.1	0.51

Примечания: Н. о. – не определялось.

\* Номер проб соответствуют номерам точек отбора (см. рис. 1).

\*\* Расстояние от центра Северска, км.

Содержание остальных макрокомпонентов незначительное и варьирует от десятой доли процентов до 2% (см. рис. 3).

Микроэлементный состав аэрозолей (табл. 1), полученный с помощью метода МС-ИСП, в значительной мере обогащен рядом элементов по сравнению с кларком земной коры (К) [11]. Так, зафиксировано следующее превышение по халькофильным элементам: Cd – максимально в 117.3 раза (в среднем в 19.8 раза), Bi – в 97 и 19 раз соответственно, Sb – в 36.5 и 14.9 раза, Mo – в 34.1 и 6.8 раза, Zn – в 15.4 и 4.8 раза, Cu – в 10.7 и 3.4 раза, Pb – в 9.1 и 5.9 раза, Ni – в 6.5 и 2.1 раза, Co – в 2.1 и 1.1 раза соответственно. Содержание литофильных элементов превышает кларки земной коры следующим образом: Sn – максимально в 6.4 раза (в среднем в 2.7 раза), W – в 2.7 и 1.6 раза соответственно, Ba – в 2.6 и 1.9 раза, Nb – в 2.3 и 1.6 раза, Y – в 2.1 и 1.7 раза, Sr – в 1.8 и 1.3 раза, радионуклидами Th – в 2.3 и 1.7 раза, U – в 3.6 и 2.6 раза соответственно. Максимальное превышение по содержанию легких лантаноидов составило 2.4 раза (в среднем в 1.7 раза), тяжелых лантаноидов – 3.5 раза (в среднем в два раза).

Особенности распределения элементов в аэрозолях района обусловили выделение двух групп, формируемых выбросами разных техногенных источников. I группа элементов, преимущественно халькофильных, сосредоточена в пределах трех выявленных ранее по содержанию сажи участков локального аэрозольного загрязнения: 1) в окрестностях деревень Наумовка и Георгиевка в пробах аэрозолей повышаются содержания Pb до 9.1 кларка верхней части земной коры (К) [11], Zn – до 7К, Sb – до 20.3К (см. рис. 1); 2) в окрестностях пос. Самусь в пробах аэрозолей, помимо увеличения содержаний Pb (до 8.9К), Zn, Sb (до 36.5К), резко повышены содержания Cd (до 117.3К), Bi (до 97К), Mo (до 34.1К), Cu (до 10.7К), Ni (до 6.5К), Co (до 2.1К), а также литофильного W (до 2.7К); 3) в пригородах Северска и Томска в пробах аэрозолей повышено содержание халькофильных элементов (Cd – до 14К, Zn – до 5К, Mo – до 4.4К, Cu – до 3.6К) и литофильных (W – до 2.5К, Sn – до 6.4К) (см. рис. 2, табл. 1).

За исключением меди, явной корреляции концентраций этих элементов с содержанием сажи не наблюдается (рис. 4).

На эти три участка локального распространения элементов I группы накладывается локальное распространение II группы элементов, которая включает литофильные элементы (Sr, Ba, Y, Nb, Zr), естественные радионуклиды (ЕРЭ) – U, Th, а также РЗЭ: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и, по-видимому, халькофильный редкий Tl. Значение коэффициента корреляции между РЗЭ, ЕРЭ и литофильными элементами этой группы не меньше 0.9, что указывает на их близкую генетическую связь, т.е. на один общий источник. Концентрации элементов в 1.5–5 раз превышают кларк земной коры (см. табл. 1) и наиболее существенны в ближних к Северску точках северных маршрутов опробования: в т. 4 северо-северо-западного маршрута, в точках 9, 3, 2 северо-восточного маршрута. Максимальное их содержание зафиксировано в пробе т. 8 северного маршрута. С удалением от города концентрации элементов в аэрозолях снижаются не столь значительно: в среднем в 1.65 раза на северо-северо-западном маршруте при переходе от т. 4 (в 15.8 км от Северска) к т. 5 (в 22.6 км) и почти в 1.3 раза в северном (при переходе от т. 8 к т. 7 (14.8 и 20 км от Северска соответственно) и северо-восточном направлении: от т. 2 к т. 1 (в 21 и 27.8 км соответственно). В т. 10, расположенной в 6.85 км к юго-востоку от Северска и в 9 км к северо-востоку от Томска, содержание элементов II группы невысокое и сопоставимо с их содержанием в наиболее удаленной от городов т. 1 (в 27.8 км). Соотношение содержаний элементов II группы в пробе т. 1 к его содержанию в пробе т. 10 составляет 0.99. Такое распределение концентраций элементов II группы в аэрозолях района указывает на то, что источник этой группы элементов находится в Северске, а не в Томске, и согласуется с доминирующими северным и северо-восточным направлениями аэрозольного массопереноса (см. рис. 1, 2, табл. 1).

Наблюдается корреляция содержаний II группы элементов с пылеаэрозольной нагрузкой района со средним коэффициентом корреляции  $R = 0.74$  и ее основными минераль-

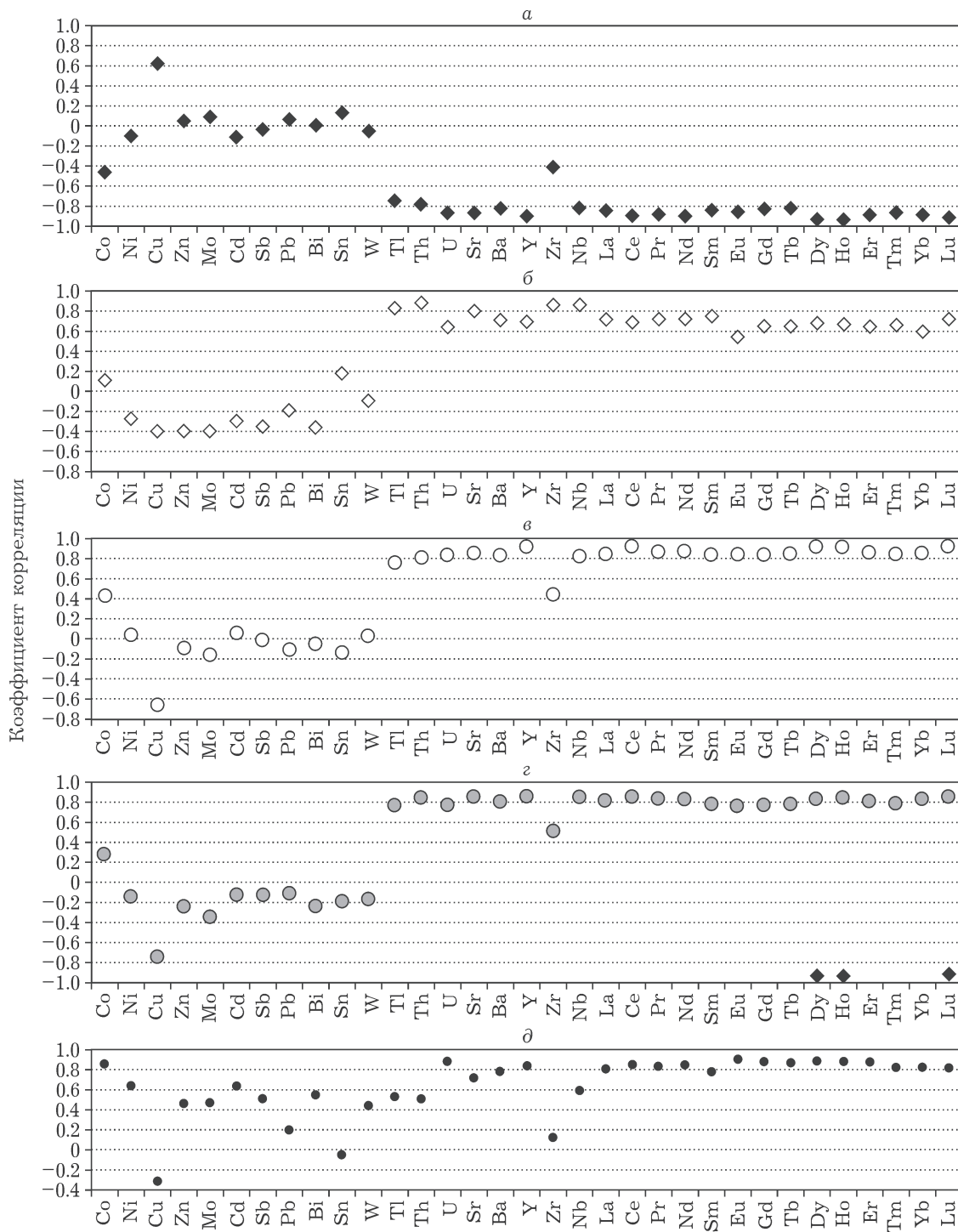


Рис. 4. Коэффициенты корреляции содержания микроэлементов в аэрозолях района Северска с содержанием сажи в аэрозолях (а), с пылеаэрозольной нагрузкой (б), с содержанием кремнезема (в), глинозема (г) и валового железа (д) в 2010 г.

ными составляющими: кремнеземом ( $R = 0.85$ ), глиноземом ( $R = 0.81$ ) и железом ( $R = 0.75$ ) (см. рис. 4, б-г). Преобладающий шлейф выбросов СХК к северу и северо-востоку создает поле мощной пылеаэрозольной нагрузки

и обуславливает высокие содержания элементов II группы в аэрозолях, на что указывают данные проб в точках 2-4, 7-9. Вместе с тем для аэрозолей характерна обратная корреляция содержаний элементов II группы с содер-

жанием сажи:  $R = -0.85$ , что указывает на отсутствие их связи с тремя ранее выделенными участками локального аэрозольного загрязнения (см. рис. 4, а). Среди элементов II группы выделяется Zr, поскольку у него более слабая корреляционная связь с кремнеземом ( $R = 0.47$ ), глиноземом ( $R = 0.51$ ) и железом ( $R = 0.15$ ) (см. рис. 4). Возможно, содержание Zr связано не только с алюмосиликатной и железной, но и с другими составляющими аэрозолей СХК. Допускается также наличие другого значимого источника, которое объясняет наблюдаемый эффект снижения связи Zr с остальными элементами II группы.

Таким образом, можно утверждать, что именно выбросы СХК Северска формируют основную пылеаэрозольную нагрузку в районе и потому служат доминирующим региональным техногенным источником. Выбросы СХК отличаются высокими температурами и низким содержанием сажи, преобладанием  $\text{SiO}_2$ , значительным содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , наличием примеси CaO, обогащены комплексом микроэлементов II группы. Последнее соответствует геохимической специфике выбросов ядерно-топливного цикла СХК. Автор [3] установил, что с выбросами СХК связаны элементы Lu, F, Zn, U, Cs, но эта группа расширена нами за счет всего ряда РЗЭ, а также Th, Ba, Y, Nb, Zr, Tl. При этом Zn из этой группы исключается из-за отсутствия его связи с элементами этой группы и наличия сильной связи с I группой элементов.

Авторы [1, 12] в 2004 г. исследовали аэрозоли (осадки снега) на трех участках: в 15–20 км к северо-востоку от Северска; в 2–10 км к юго-западу от Северска и Томска; в 85–110 км к северо-востоку и востоку от Северска в окрестностях шести деревень на левом побережье р. Чулым (см. рис. 1).

Дополнительно для сравнения нами были привлечены фоновые данные по пробам аэрозолей, которые отбирались в 480 км к северо-западу от Томска (региональный фон [10] – Г1); в 75 км к юго-западу от Томска (локальный фон [10] – Г2); в 15 км к юго-востоку от Томска (Г3). Также использованы опубликованные данные исследований 1995 г. почв и аэрозолей Северска [13], данные 2008 г. – почв Северска и Томска [4], а также данные 2010 г. – почв и аэрозолей Томска [10].

Необходимо отметить, что в монографии 2010 г. [10] приведены данные по пробам, отобранным в пределах городской черты Томска. (К сожалению, информация о дате отбора проб отсутствует, скорее всего, они были отобраны в период до 2010 г.). Наши работы в 2010 г. были посвящены фиксации основного шлейфа ветрового сноса выбросов Северска в северном и северо-восточном направлениях от города (согласно доминирующим направлениям зимних ветров), поэтому границы нашего участка пробоотбора территориально не совпадают с таковыми в работе [10].

На двух участках, расположенных в радиусе 20 км от Северска, авторами [1, 12] также были изучены почвы [2]. Первый участок совпадает с границами выделяемой нами области преобладающего шлейфа выбросов СХК – к северо-востоку от города; второй участок расположен в юго-западном направлении от Северска. Судя по характеру распределения техногенной пылеаэрозольной нагрузки в районе, повышенные относительно средних значений содержания элементов, приведенные в работах [1, 2, 12], следует отнести к северо-восточному подветренному участку обследования, а пониженные содержания элементов – к юго-западному наветренному участку.

При нормировании содержания РЗЭ в наших пробах аэрозолей 2010 г. по углисту хондриту C1 [14] получены гладкие профили, подобно профилю РЗЭ земной коры, что указывает на их закономерное распределение и отсутствие случайных ошибок при пробоподготовке и аналитических работах (рис. 5, а). Наблюдается яркая отрицательная европиевая аномалия:  $\text{Eu}/\text{Eu}^* = \text{Eu}_n / (\text{Sm}_n \cdot \text{Gd}_n) = 0.58$ , тогда как для земной коры  $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.71$ , а для I-гранитов – 0.63 [15]. Следовательно, подвижный двухвалентный Eu, по-видимому, подвергался более интенсивному выносу в ходе технологических процессов, что способствовало обеднению европием техногенных выбросов и, соответственно, аэрозолей. Содержание легких РЗЭ в аэрозолях выше кларков земной коры в среднем в 1.7 раза, а тяжелых РЗЭ – почти в 2 раза (см. рис. 5, б). Смещение профилей в сторону тяжелых РЗЭ привело к снижению отношения La/Lu (легкие РЗЭ/тяжелые РЗЭ) в среднем до 7.81



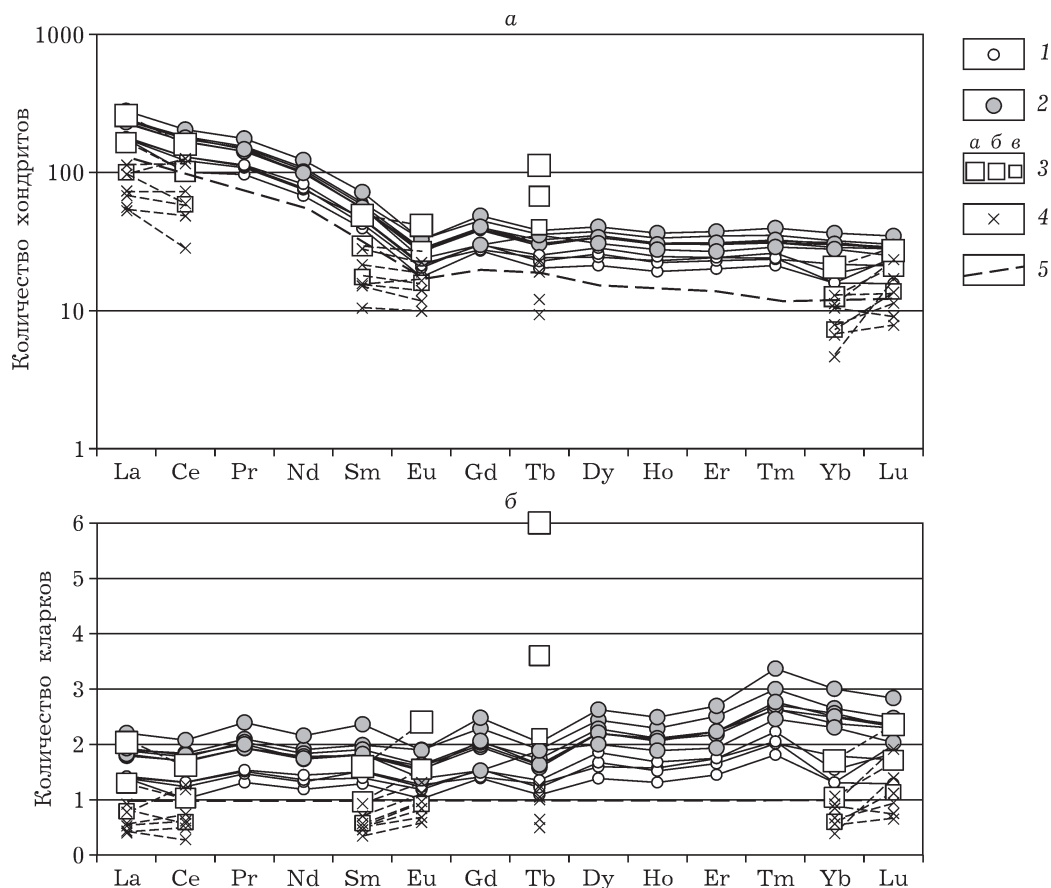


Рис. 5. Профили РЗЭ, нормированные по углисту хондриту [14] (а) и кларку земной коры [11] (б): 1, 2 – пробы аэрозолей, отобранные нами в 2010 г. вне (1) и в пределах основного шлейфа выбросов СХК (2); 3, 4 – данные 2004 г. по пробам аэрозолей, отобранным в радиусе 20 км от Северска (а–в – максимальное, среднее и минимальное содержание элементов соответственно [1]) (3) и в 85–110 км к северо-востоку и востоку от Северска [12] (4); 5 – кларк земной коры [11].

(диапазон 7.28–7.91), тогда как в земной коре  $La/Lu = 9.33$ .

Согласно данным 2004 г., в аэрозолях в пределах основного шлейфа выбросов СХК [1] содержание РЗЭ составляет 0.63–1.1 от содержаний РЗЭ в пробах 2010 г., за исключением Eu и Tb (см. рис. 5). Неожиданным и необъяснимым исключением для данных 2004 г. [1] стало повышенное содержание в аэрозолях Tb (почти в 2–3 раза), Eu (в 1.5 раза) и пониженное в 1.5–1.75 раза содержание Ce, Yb [1] по сравнению с нашими данными 2010 г. Как следствие, по данным 2004 г., в профилях РЗЭ, во-первых, практически нивелирована аномалия Eu. Во-вторых, фиксируется резкий скачок в их “хвостовой” части, в отличие от профилей РЗЭ для наших проб, отобранных в 2010 г. (см. рис. 5, а).

По данным 2004 г. [1], в аэрозолях, отобранных на юго-западной наветренной стороне от Северска и Томска, содержание РЗЭ примерно одинаково или меньше кларков земной коры и в среднем в 2.5 раза меньше по сравнению с таковым для проб 2010 г. Исключение составляет Tb, количество которого на 40 % больше по сравнению с данными 2010 г. В целом низкие содержания РЗЭ к юго-западу от городов вполне ожидаемы и логичны, поскольку этот участок находится с наветренной стороны от СХК.

По данным 2004 г. [1, 12], в аэрозолях, отобранных в 85–110 км к северо-востоку и востоку от Северска, содержание РЗЭ (за исключением Eu, Tb, Lu) уменьшается в среднем в 3.2 раза по сравнению с данными для окрестностей Северска и Томска в радиусе

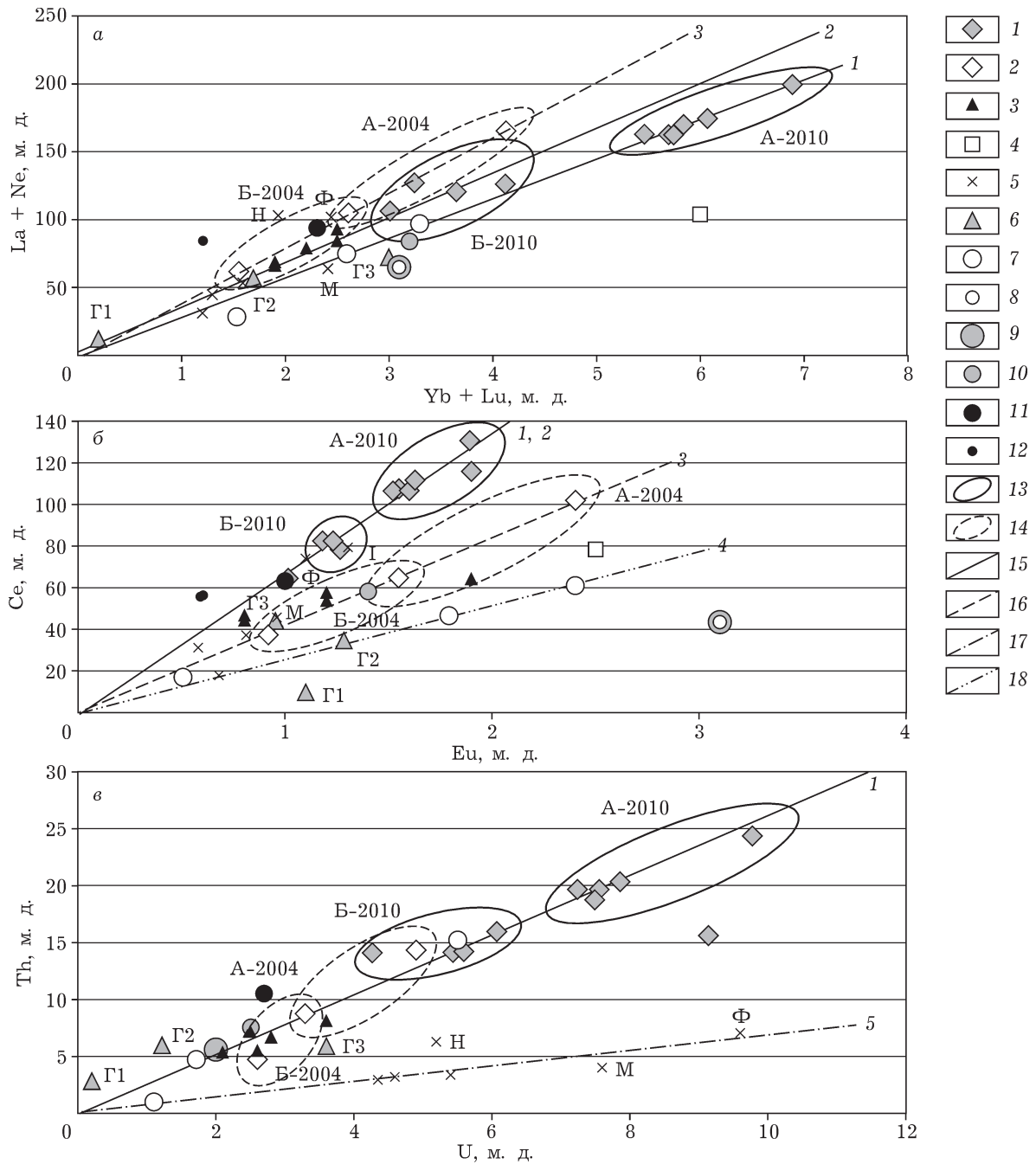


Рис. 6. Соотношение  $(La + Ce)/(Yb + Lu)$  (а),  $Ce/Eu$  (б),  $Th/U$  (в) в аэрозолях и почвах района Северска: 1-6 – данные по отобраным пробам аэрозолей (1 – наши данные 2010 г.; 2 – в радиусе 20 км от Северска, 2004 г. [1]; 3 – в Томске, 2010 г. [10]; 4 – в Северске, 1995 г. [13]; 5 – в 85–110 км к северо-востоку и востоку от Северска, 2004 г. [12]; 6 – фоновые участки (Г1 – в 480 км к северо-западу от Томска, Г2 – в 75 км к юго-западу от Томска; Г3 – в 15 км к юго-востоку от Томска, 2010 г. [10]); 7–12 – данные по пробам почв (7 – в радиусе 20 км от Северска, 2006 г. [2]; 8, 9 – в Северске, 1995 г. [13] и 2008 г. [4] соответственно; 10 – в Томске, 2008 г. [4]; 11 – кларк земной коры [11]; 12 – почвы СССР, 1997 г. [16]; 13, 14 – геохимические поля по данным аэрозолей (13 – А-2010, в пределах основного шлейфа выбросов СХК, северное и северо-восточное направление от Северска, Б-2010 – вне основного шлейфа выбросов СХК, 2010 г.; 14 – в радиусе 20 км от Северска, 2004 г. [1]; А-2004 – в пределах основного шлейфа выбросов СХК, Б-2004 – с юго-западной стороны от Северска и Томска; 15–17 – средневзвешенные прямые отобранных проб аэрозолей: 15 – наши пробы, 2010 г. (1, 2 – для полей А-2010 и Б-2010 соответственно); 16 – в радиусе 20 км от Северска, 2004 г. [1]; 17 – в 85–110 км к северо-востоку и востоку от Северска, 2004 г. [12]; 18 – пробы почв, 2006 г. [2]; Ф, М, Н – деревни Филимоновка, Минаевка, Новониколаевка соответственно.

20 км и составляет около 0.85 кларка земной коры. Содержание Eu, Tb, Lu в некоторых пробах удаленного участка чуть выше кларков земной коры, но аномального пика Tb, как на описанных ранее участках (в радиусе 20 км), уже нет (см. рис. 5, б).

В наших пробах аэрозолей по величине соотношений  $(La + Ce)/(Yb + Lu)$ ,  $Ce/Eu$  можно выделить два геохимических поля, обозначенных как А-2010 и Б-2010 (рис. 6, а, б). Поле А-2010 формируют точки 2–4, 7–9, расположенные к северу и северо-востоку от Северска (см. рис. 1) в пределах основного шлейфа выбросов СХК. Поле Б-2010 составляют удаленные и (или) находящиеся в стороне от основного шлейфа выбросов СХК точки 1, 5, 6, 10 (см. рис. 1, б, а). Из данных рис. 6, а видно, что в пробах аэрозолей основного шлейфа выбросов СХК (поле А-2010) повышено содержание РЗЭ, особенно тяжелых, так как средневзвешенная прямая (кривая 1) расположена ниже средневзвешенной прямой поля Б-2010 (кривая 2). Для поля А-2010 среднее соотношение  $(La + Ce)/(Yb + Lu) = 28.9$  (диапазон от 28.4 до 29.9), а для поля Б-2010 – 34.6 (диапазон от 30.6 до 35.6) (см. рис. 6, а).

Сравним полученные нами данные с ранее опубликованными результатами.

Содержание РЗЭ в пробах аэрозолей, отобранных авторами [1] на участках в радиусе 20 км от Северска и Томска, существенно меньше по сравнению с данными 2010 г. (см. рис. 6, а). По данным 2004 г., аэрозоли особенно обеднены тяжелыми РЗЭ – Yb, Lu, что следует из положения кривой 3 относительно кривых 1, 2. Для этих проб среднее отношение  $(La + Ce)/(Yb + Lu) = 40.2$ , что близко к соотношению в земной коре (40.7).

По содержанию РЗЭ пробы аэрозолей с участка, удаленного на 85–110 км от Северска и Томска [12], также можно разделить на две группы. Первую группу составят аэрозоли, отобранные в окрестностях деревень Филимоновка, Новониколаевка и Минаевка, расположенных в створе основного северо-восточного шлейфа выбросов СХК (см. рис. 1). Они отличаются повышенным содержанием РЗЭ по сравнению с пробами, отобранными в радиусе деревень Новокусково, Зырянское, Семеновка и составившими вторую группу. Для проб первой группы среднее от-

ношение  $(La + Ce)/(Yb + Lu) = 40.5$ , для второй – от 26.3 до 33.9.

Ввиду мизерного содержания РЗЭ точка Г1, соответствующая региональному фоновому значению, локализуется в нижнем левом углу рис. 6, а:  $(La + Ce)/(Yb + Lu) = 37.4$ .

По данным 1995 г., пробы аэрозолей Северска по содержанию РЗЭ близки к пробам поля А-2010, но значительно обеднены легкими РЗЭ [13]:  $(La + Ce)/(Yb + Lu) = 17.3$  (см. рис. 6, а).

Пробы аэрозолей Томска [10] со средним отношением  $(La + Ce)/(Yb + Lu) = 36.0$ , как и ожидалось, попадают в поле Б-2004, сформированное аэрозолями наветренного юго-западного участка в пределах 20 км от Томска (см. рис. 6, а).

Почвы – это многолетний депонирующий компонент, отвечающий на долговременный эффект техногенного воздействия. На участках, расположенных в пределах 20 км от Северска и Томска, диапазон содержаний РЗЭ в почвах 2006 г. [2] заметно меньше по сравнению с таковым для проб аэрозолей 2004 г. [1]. По данным 2006 г. [2], содержание РЗЭ в пробах почв меньше по сравнению с аналогичными данными 2004 г. для проб аэрозолей [1]. Среднее соотношение  $(La + Ce)/(Yb + Lu) = 28.8$  [2]. В почвах Северска соотношение  $(La + Ce)/(Yb + Lu)$  меньше и составляет 20.9 [4] и 21 [13], а в почвах Томска – 26.3 [13]. По оценке автора [16], в фоновых почвах СССР среднее соотношение  $(La + Ce)/(Yb + Lu) = 70.8$ . Таким образом, в условиях долговременного техногенного поступления РЗЭ в почвенном покрове, по-видимому, накапливаются именно тяжелые РЗЭ при более интенсивном смыве (миграции) легких РЗЭ. Это вторичное перераспределение РЗЭ в почвах приводит к снижению соотношения  $(La + Ce)/(Yb + Lu)$  в почвах по сравнению с исходным составом РЗЭ в техногенных выбросах (аэрозолях).

Среднее соотношение  $Ce/Eu$  в аэрозолях поля А-2010 (см. рис. 6, б) равно 67.4 (диапазон от 60.9 до 69.8) и сопоставимо со средним соотношением  $Ce/Eu$  поля Б-2010 (65.4 при диапазоне 61.2–69.8). При этом поля А-2010 и Б-2010 различаются только по абсолютному содержанию Ce и Eu (в поле А-2010 их существенно больше).

В аэрозолях 2004 г., отобранных на участках северо-восточного и юго-западного направлений от Северска, вследствие более низких содержаний Се среднее соотношение  $Se/Eu = 41.6$ , что гораздо меньше по сравнению с таковым для проб аэрозолей 2010 г. (см. рис. 6, б). На диаграмме поля А-2004 и Б-2004 различаются по абсолютному содержанию элементов, но описываются одной средневзвешенной прямой (см. рис. 6, б, кривая 3).

По данным 1995 г [13], аэрозоли Северска содержат меньше Се по сравнению с аэрозолями поля А-2004 и по этому параметру приближены к полю Б-2004, со средним отношением  $Se/Eu = 45.0$  (см. рис. 6, б).

Среднее соотношение  $Se/Eu$  для проб аэрозолей 2004 г., отобранных в 85–110 км к северо-востоку и востоку от Северска, составило 50.4. Тем не менее в аэрозолях с окрестностей деревень Филимоновка и Новониколаевка, расположенных в северо-восточном створе, также повышено содержание Се и Eu. Аэрозоли окрестностей деревень Семеновка и Новокусково содержат меньше всего РЗЭ.

В аэрозолях фоновых точек особенно мало Се: для Г1  $Se/Eu = 13.1$ , для Г2 – 27.3 (см. рис. 6, б).

В 2004 г. в почвах территорий, находящихся в радиусе 20 км от Северска и Томска, соотношение  $Se/Eu$  составляло 26.0 [2], а их средневзвешенная прямая (кривая 4) гораздо положе по сравнению с средневзвешенными прямыми аэрозолей (см. рис. 6, б). По данным работы [2], в 1995 г. для почв Северска соотношение  $Se/Eu$  было еще меньше – всего 14.0. Аналогичные данные приводят авторы работы [4] (2008 г.). Более низкое соотношение  $Se/Eu$  для почв Северска и прилегающей территории по сравнению с аэрозолями указывает на более интенсивный вынос из почв Се при накоплении Eu. По оценкам авторов [16], среднее соотношение  $Se/Eu$  в почвах СССР составляло 93.3, а кларковое соотношение – 63.0. Исходя из этого, почвы исследуемого района обогащены редкими землями, и в большей мере – Eu.

Не менее информативно и соотношение  $Th/U$ . Среднее содержание U в аэрозолях поля А-2010 (в пределах основного шлейфа СХК) составляет 8.2 г/т, или 3 кларка земной коры (ЗК), Th – 19.7 г/т (1.9К), а вне шлейфа выбросов СХК (поле Б-2010) содержание радионуклидов

меньше: U – 5.3, Th – 14.6 г/т. На диаграмме  $Th/U$  пробы аэрозолей 2010 г. также формируют поля А-2010 и Б-2010. Аэрозоли основного шлейфа выбросов СХК (поле А-2010) обогащены Th и U по сравнению с полем Б-2010 (см. рис. 6, в). Но вместе с тем соотношение  $Th/U$  на обоих полях практически одинаковое и описывается одной средневзвешенной прямой (кривая 1), подобно отношению  $Se/Eu$ . Для поля А-2010 среднее соотношение  $Th/U = 2.4$  (при диапазоне 2.49–2.71), а для поля Б-2010 – 2.8 (при диапазоне 2.55–3.3). Это указывает на слабую тенденцию обогащения аэрозолей основного шлейфа выбросов СХК ураном по сравнению с аэрозолями вне этого шлейфа.

По данным 2004 г., для проб аэрозолей, отобранных в пределах 20 км от Северска и Томска, среднее соотношение  $Th/U = 2.5$ , среднее содержание U – 3.3, Th – 8.8 г/т. Максимальное содержание тория в аэрозолях 2004 г. меньше в 1.4 раза, а урана – в 1.7 раза по сравнению с данным для проб аэрозолей 2010 г. При этом по величине отношения  $Th/U$  эти поля близки между собой (см. рис. 6, в).

Данные по аэрозолям Томска [10] попадают в поле Б-2004. Видно, что точка Г3 с низким отношением  $Th/U$  (1.64) на диаграмме расположена обособленно.

Для проб аэрозолей, отобранных с удаленного участка (в 85–110 км от Северска), соотношение  $Th/U$  существенно меньше и составляет 0.75 при средних содержаниях Th 4.5, U – 6.1 г/т [12]. Вместе с тем в пробах, отобранных у деревень Филимоновка и Минаевка, содержание урана выше по сравнению с данными для других проб с этого участка и достигает 9.6 и 7.6 г/т соответственно при сопоставимых уровнях содержания Th. Резкое обеднение аэрозолей удаленного участка торием описывается средневзвешенной прямой, прижатой к оси абсцисс (см. рис. 6, в, кривая 5). Данный факт позволяет предположить, что в аэрозолях торий преимущественно связан с более тяжелыми и (или) крупными аэрозольными частицами, выпадающими на близком расстоянии от их источника, в результате чего аэрозоли обедняются этим элементом. Вместе с тем, возможно, уран преимущественно связан с легкими тонкодисперсными фракциями аэрозолей, возможно газо-

образными, что обеспечивает перенос урана на большие расстояния.

Аэрозоли регионального фона Г1 характеризуются низким содержанием Th и более низким содержанием U. Для Г1  $Th/U = 14.5$ , для точки локального фона Г2  $Th/U = 5.0$  (см. рис. 6, в).

При кларковом соотношении  $Th/U \sim 3.9$  среднее соотношение  $Th/U$  в почвах в радиусе 20 км от Северска и самого города составляет 2.8 [2, 3], в почвах Томска – 3.0 [4], что близко к соотношениям для проб аэрозолей, согласно данным 2010 и 2004 г. Диапазон содержания U, Th в почвах шире, чем в аэрозолях (см. рис. 6, в). Не подлежит сомнению факт обогащения ураном не только аэрозолей, но и почв в пределах основного шлейфа выбросов СХК.

Природный уран представляет собой смесь трех изотопов урана: урана-238, урана-235 и урана-234, – с процентным соотношением 99.28 : 0.714 : 0.006 соответственно. Природное отношение  $^{238}U/^{235}U = 139.05$ . При погрешности измерений  $\pm 2\%$  диапазон природных соотношений изотопов U составляет 136.27–141.83. Измерения впервые показали, что в аэрозолях поля А-2010 среднее соотношение  $^{238}U/^{235}U = 127.315$ , а минимальное – 74.28 (т. 4). Для аэрозолей поля Б-2010 среднее соотношение  $^{238}U/^{235}U = 137.667$ . Видно, что соотношение изотопов урана в аэрозолях основного шлейфа выбросов СХК смещено в сторону обогащения U-235, а вне основного шлейфа выбросов СХК соответствует природному соотношению. Данный факт доказывает, что СХК представляет собой источник значительного техногенного аэрозольного загрязнения прилегающей территории.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Распределение пыльности снежного покрова подтвердило наши предположения о том, что основной аэрозольный снос от Северска осуществляется в северном и северо-восточном направлениях согласно розе ветров: на расстоянии до 21 км пылеаэрозольная нагрузка здесь за зимний период 2010 г. составила 31.2–102.3 мг/(м<sup>2</sup>·сут), в среднем 53.4 мг/(м<sup>2</sup>·сут).

Выявлено, что содержание сажи в аэрозолях варьирует от 15 до 46 мас. % и связано с локальным аэрозольным загрязнением от

низкотемпературных источников. Основу минеральной части аэрозолей формируют  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  (около 64, 21.7 и 7.65 % соответственно).

Проведенные исследования позволили выделить в районе Северска и прилегающей к нему территории три источника локального аэрозольного загрязнения, связанные с выбросами котельных, промышленных предприятий и печного отопления пос. Самусь, печного отопления деревень Георгиевка и Наумовка и с “дыханием города”. “Дыхание города” создается интегральными выбросами многочисленных мелких промышленных предприятий и транспорта Томска и Северска. Индикаторами загрязнений такого рода служит обилие в аэрозолях частиц сажи, высокое содержание халькофильных элементов Pb, Zn, Sb, Co, Ni, Cu, Cd, Bi, Mo и S. Дополнительной особенностью аэрозолей “дыхания города” являются литофильные W, Sn. Предположительно, загрязнение “дыхания города” имеет больший масштаб по сравнению с другими источниками локального аэрозольного загрязнения района исследования.

Выбросы СХК Северска носят региональный характер и определяют геохимическую специфику не только аэрозолей, но и почвенного покрова района. Влияние СХК фиксируется в аэрозолях на расстоянии до 100 км, но более ярко – в пределах основного шлейфа выбросов (в радиусе 20 км к северу и северо-востоку от Северска). Геохимическими индикаторами аэрозольного загрязнения СХК являются повышенные содержания в аэрозолях радионуклидов U, Th, литофильных Sr, Ba, Y, Nb, Zr, редкоземельных (РЗЭ): La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Характерно обогащение аэрозолей тяжелыми РЗЭ, снижающее соотношение  $(La + Ce)/(Yb + Lu)$  до  $\sim 28.9$ , и техногенным ураном, обогащенным  $^{235}U$ , что приводит к уменьшению изотопного соотношения  $^{238}U/^{235}U$  до 74.28.

В разные периоды аэрозольное загрязнение от СХК было различным. Так, в 2010 г. оно было более интенсивным по сравнению с предыдущим периодом: в пробах аэрозолей содержание РЗЭ, U и Th было выше по сравнению с данными 2004 г., за исключением Eu, Tb. По данным 2004 г., в профилях РЗЭ аэро-

золей сравнительно низкие содержания Се привели к исчезновению европиевой аномалии, а более низкие содержания Yb – к изменению их “хвостовой” части по сравнению с профилями РЗЭ аэрозолей 2010 г. Различия состава РЗЭ в аэрозолях 2004 и 2010 гг. может быть обусловлено изменением технологических процессов на СХК на протяжении его деятельности.

Согласно данным [1, 12], с удалением от СХК на расстояния 20–110 км в аэрозолях соотношение Th/U снижается с 2.4–2.8 до ~0.8. Это может быть обусловлено преимущественной связью урана с более легкими и мелкими аэрозольными частицами, способными на более дальний воздушный перенос. Выявлена тенденция вторичного обогащения почв тяжелыми РЗЭ и Eu по сравнению с первичным составом аэрозолей, поступающих в почвы, в результате, по-видимому, более интенсивного смыва из почв легких РЗЭ. Об этом свидетельствует более низкое значение соотношений  $(La + Ce)/(Yb + Lu)$  и  $Se/Eu$  в почвах по сравнению с аэрозолями.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 09-05-00839).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Язиков Е. Г., Голева Р. В., Рихванов Л. П., Дубинчук В. Т., Шатилов А. Ю. // Зап. Всерос. минерал. об-ва. 2004. № 5. С. 53–62.
- 2 Язиков Е. Г., Голева Р. В., Рихванов Л. П., Дубинчук В. Т., Шатилов А. Ю. // Сиб. экол. журн. 2006. № 3. С. 315–324.
- 3 Язиков Е. Г. Экогеохимия урбанизированных территорий юга Западной Сибири: Автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. Томск, 2006. 47 с.
- 4 Жорняк Л. В., Язиков Е. Г. // Изв. вузов. Геология и разведка. 2008. № 4. С. 82–84.
- 5 Методика выполнения измерений массовых концентраций алюминия, бария, бора, железа, кобальта, марганца, меди, никеля, стронция, титана, хрома и цинка в пробах питьевых, природных и сточных вод методом ИСП спектрометрии. ПНД Ф 14.1:2:4.143–98. Москва: Государственный комитет РФ по охране окружающей среды, 1998. (Издание 2004 г.) 25 с.
- 6 Методика выполнения измерений массовых концентраций металлов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в питьевой, природной и сточной водах и атмосферных осадках. ПНД Ф 14.1:2:4.135–98. Москва: Государственный комитет РФ по охране окружающей среды, 1998. (Издание 2005 г.) 17 с.
- 7 Николаева И. В., Палесский С. В., Козьменко О. А., Аношин Г. Н. // Геохимия. 2008. № 10. С. 1085–1091.
- 8 Николаева И. В., Палесский С. В. // “Литий России: Минерально-сырьевые ресурсы, инновационные технологии, экологическая безопасность”: Материалы Всерос. науч.-практ. совещ. с междунар. участием. Новосибирск, 24–26 мая 2011. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. С. 164–167.
- 9 Nikolaeva I., Chirko O., Palesskiy S., Melgunov M. // SGEM 2010. 10th Int. Multidisc. Sci. GeoConf. (20–26 June, Bulgaria): Conf. Proceedings. Sofia, 2010. Vol. II. P. 413–418.
- 10 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 ТПУ, 2010. 264 с.
- 11 Treatise on Geochemistry / K. K. Turekian, H. D. Holland (Eds.). Elsevier Sci., 2003. 7800 p. ISBN-10: 0080437516
- 12 Язиков Е. Г., Рихванов Л. П., Барановская Н. В. // Изв. вузов. Геология и разведка. 2004. № 1. С. 67–69.
- 13 Сарнаев С. И., Рихванов Л. П., Мерзляков А. Л. // Природокомплекс Томской области. Т. 1. Томск. 1995. С. 224–231.
- 14 Evensen N. M., Hamilton P. J., O’Nions R. K. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1978. Vol. 42. P. 1199–1212.
- 15 Леснов Ф. П. Редкоземельные элементы в ультрамафитовых и мафитовых породах и их минералах. Новосибирск: Гео, 2007. Кн. 1. 403 с.
- 16 Иванов В. В. Экологическая геохимия элементов: справочник. Кн. 5. М., 1997. 320 с.