УДК 550.4.574

Тяжелые металлы в пылевом аэрозоле северо-западной промышленной зоны г. Благовещенска (Амурская область)

Д.В. Юсупов¹, В.И. Радомская², Л.М. Павлова², Н.В. Трутнева³, С.С. Ильенок¹*

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30 ²Институт геологии и природопользования ДВО РАН 675000, г. Благовещенск, пер. Релочный, 1 ³Амурский государственный университет 675027, г. Благовещенск, Игнатьевское шоссе, 21

Поступила в редакцию 28.03.2014 г.

Проведены исследования пылевого аэрозоля на территории г. Благовещенска Амурской области по данным снеговой съемки 2012 г. Выявлены контрастные геохимические аномалии ряда тяжелых металлов в снеговом покрове промышленной зоны города. Впервые в результате электронно-микроскопических исследований установлены собственные минеральные формы тяжелых металлов класса сульфатов и сульфидов в составе пылеаэрозолей. Определены источники загрязнения приземного атмосферного воздуха на территории г. Благовещенска.

Ключевые слова: пылевой аэрозоль, тяжелые металлы, снеговая съемка, Благовещенск, минеральные формы элементов, атомно-эмиссионный и масс-спектральный методы анализа, электронно-микроскопические исследования; dust-aerosols, heavy metals, snow survey, mineral modes of elements occurrence, Blagove-shchensk city, atomic-emission analysis and inductively coupled plasma mass spectrometry analysis, scanning electron microscopy.

Введение

Атмосферный воздух является одним из основных жизненно важных компонентов окружающей природной среды, неотъемлемой частью среды обитания человека, растений и животных. Проблема загрязнения атмосферы остается одной из главных в современных городах, в том числе в г. Благовещенске Амурской области, который отнесен к городам Российской Федерации с высоким уровнем загрязнения атмосферного воздуха [1].

Одной из особенностей загрязнения атмосферного воздуха является широкий спектр химических элементов в составе аэрозольных выпадений, связанных с выбросами ТЭЦ и промышленных предприятий. Снеговой покров является информативным индикатором для исследования и мониторинга загрязнения атмосферных выпадений, при этом важными являются определение форм нахождения тяжелых металлов в пылевом аэрозоле как природного, так и техногенного происхождения и их количественный анализ [2].

Накоплен значительный опыт проведения исследований минерало-геохимического состава пылевых аэрозолей на урбанизированных территориях юга Западной Сибири [3–7]. Формы нахождения тяжелых металлов в твердом осадке снега детально изучены на примере городов Прибайкалья [8, 9]. В ранних работах получены данные о химическом и фазовом составе твердого осадка снега, рассчитаны суммарный показатель загрязнения и среднесуточная пылевая нагрузка в зимний период на территории г. Благовещенска [10–13].

Благовещенск является административным центром Амурской области, он расположен на границе с Китаем (КНР), в месте слияния двух крупных рек — Амура и Зеи. Площадь урбанизированной территории г. Благовещенска занимает порядка 57,8 км², численность населения около 215 тыс. чел. Основным источником загрязнения воздуха на территории города является расположенная в северозападной промышленной зоне Благовещенская ТЭЦ, валовой выброс загрязняющих веществ в атмосферу которой в 2011 г. составил более 33 тыс. т, из них твердых порядка 8,8 тыс. т [14].

Также на территории северо-западной промышленной зоны с 2009 г. работает опытно-промышленный завод ЗАО «УК Петропавловск», основное назначение которого — полупромышленные испытания технологий и уточнение параметров переработки золотосодержащих и железосодержащих руд из месторождений Амурской области. Проектная производительность завода 500 кг руды в час. На заводе осуществляются технологические процессы, включающие трехстадийное дробление исходной

© Юсупов Д.В., Радомская В.И., Павлова Л.М. и др., 2014

^{*} Дмитрий Валерьевич Юсупов (yusupovd@mail.ru); Валентина Ивановна Радомская (radomskaya@ascnet.ru); Людмила Михайловна Павлова (pav@ascnet.ru); Наталья Васильевна Трутнева (trutnevanv@mail.ru); Сергей Сергеевич Ильенок (ilenokss@rambler.ru).

руды и мокрое измельчение в шаровых мельницах, классификацию на спиральных классификаторах и гидроциклонах, гравитационное обогащение на центробежных и винтовых сепараторах, сушку концентратов, сорбционное цианирование, флотационное обогащение, автоклавное окислительное выщелачивание упорных золотосодержащих руд, обезвреживание токсичных пульп и растворов.

В настоящей статье представлены результаты исследования уровней накопления и форм нахождения тяжелых металлов в составе пылевого аэрозоля по данным изучения твердого осадка снега для более точной идентификации источников загрязнения приземного атмосферного воздуха в северозападной промышленной зоне г. Благовещенска.

Методика и методы исследования

Для решения поставленной задачи на территории г. Благовещенска проводили отбор проб снега в марте 2012 г. в зоне воздействия Благовещенской ТЭЦ и опытно-промышленного завода ЗАО «УК Петропавловск».

Точки наблюдения располагались по радиальной сети с учетом господствующего метеорологического направления ветра (северо-западного) с шагом 500—1000 м за пределами санитарно-защитных зон предприятий. В качестве фоновой точки для г. Благовещенска отобрана проба снега в 35 км севернее города с наветренной стороны. Всего отобраны 34 пробы. Снег оттаивали в полиэтиленовых емкостях и фильтровали.

Минеральный состав осадка проб изучали на бинокулярном микроскопе Stemi 2000-С и микроскопе ПОЛАМ Р-211. Химический состав твердой фазы в снеге определяли атомно-эмиссионным и массспектральным с индуктивно-связанной плазмой методами в Аналитическом испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН (г. Черноголовка). Изучение минеральных форм тяжелых металлов в образцах твердого осадка снега проводилось в учебно-научной лаборатории электронно-оптической диагностики Международного инновационного образовательного центра «Урановая геология» при кафедре геоэкологии и геохимии Национального исследовательского Томского политехнического университета на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N с приставкой для микроанализа Bruker XFlash 4010.

Результаты исследования и их обсуждение

Отфильтрованный осадок представляет собой тонкозернистое (частицы диаметром менее 100 мкм) вещество преимущественно черного, реже темносерого цвета. Пробы снега с осадком черного цвета отобраны вблизи ТЭЦ. Осадок черного цвета на 62–75% состоит из тонких обломков угля. В темносером осадке из проб, отобранных на значительном (2–3 км) удалении от ТЭЦ, преобладают кварц и полевой шпат, а количество частиц угля снижается до 5–12%.

Пылевой аэрозоль состоит из частиц техногенного и природного происхождения: угля, кристаллов кварца и полевого шпата. В некоторых пробах присутствуют значимые количества светлой слюды, гидрогетита, магнитных и силикатных сферул, реже кальцита. В знаковых количествах отмечаются амфиболы и пироксены, а также семена растений, техногенное стекло и металлическая стружка [12].

Содержание тяжелых металлов и металлоидов трех классов опасности по [15] в твердом осадке снегового покрова г. Благовещенска приведено в таблице.

В снеговых пробах содержание бария по сравнению с фоновым выше в 10 раз; стронция в 9 раз; сурьмы в 6 раз; кадмия и ртути в 5,6 и 5,4 раза

Статистические параметры валового содержания тяжелых металлов (мкг/г) в пылевом аэрозоле на территории г. Благовещенска по данным снеговой съемки (n = 34)*

Элемент	Содержание (среднеарифметическое)	Min	Max	Фон	Кк**	Стандартное отклонение	Коэффициент вариации
1-й класс опасности							
Pb	$89,49 \pm 12,56$	29,8	185,3	29,8	3,0	37,2	42
Cd	$0,73 \pm 0,20$	0,13	3,62	0,13	5,6	0,59	81
Zn	$494,1 \pm 71,6$	144,1	898,9	144,0	3,4	211,7	43
As	$12,06 \pm 2,01$	0,10	32,37	2,4	5,0	6,0	49
Se	$9,56 \pm 0,4$	2,13	19,48	2,13	4,5	1,3	43
Hg	$0,136 \pm 0,030$	0,021	0,410	0,025	5,4	0,090	66
2-й класс опасности							
Со	$24,6 \pm 3,8$	2,7	51,4	2,7	9,1	11,2	45
Ni	$58,4\pm6,5$	20,0	93,0	38,0	1,5	19,3	33
Mo	$3,66 \pm 0,35$	0,78	5,04	0,78	4,7	1,04	28
Sb	$4,52 \pm 0,56$	0,76	8,01	0,76	6,0	1,66	37
Cu	$85,2 \pm 15,6$	13,9	212,0	68,7	1,2	46,0	54
Cr	44.3 ± 3.9	14,3	69,6	14,3	3,1	11,4	26
3-й класс опасности							
Ba	$1569,3 \pm 154,9$	155,4	2570,7	155,0	10,1	455,1	29
V	$64,0 \pm 7,7$	23,6	119,7	50,5	1,3	22,6	35
W	$6,41 \pm 0,99$	1,04	15,45	1,0	6,4	2,92	46
Sr	$475,05 \pm 74,7$	52,8	1416,8	52,8	9,0	220,9	47

*n -количество проб в выборке;

**Кк — коэффициент концентрации элемента (отношение среднеарифметического содержания к фоновому содержанию).

Тяжелые металлы в пылевом аэрозоле северо-западной промышленной зоны г. Благовещенска... 907

соответственно; мышьяка в 5 раз; молибдена в 4,7 раза; свинца и цинка примерно в 3 раза. Превышение над фоном более чем в 2 раза свидетельствует о локальных антропогенных источниках их поступления в составе пылевого аэрозоля согласно работе [16].

В зоне подфакельных выбросов Благовещенской ТЭЦ фиксируются геохимические аномалии бария, ртути, молибдена и цинка. С локальными выбросами опытно-промышленного завода связаны контрастные аномалии металлов: мышьяка и свинца (рис. 1).

В результате проведения электронно-микроскопических исследований в образцах пылевого аэрозоля обнаружены следующие минералы: барит (BaSO₄), галенит (PbS), халькопирит (CuFeS₂), арсенопирит (FeAsS) (рис. 2).



Рис. 1. Схемы пространственного распределения содержания тяжелых металлов в твердом осадке снега на территории г. Благовещенска: мышьяка (*a*), ртути (*б*), молибдена (*s*), бария (*г*), свинца (*д*), цинка (*e*); Кк – коэффициент концентрации относительно фоновых содержаний элементов; 1 – селитебная территория; 2 – территория промышленных предприятий; 3 – государственная граница России с Китаем; 4 – ТЭЦ и подфакельные направления выбросов; 5 – опытнопромышленный завод; 6 – места отбора снеговых проб и их номера. Врезка – роза ветров

Юсупов Д.В., Радомская В.И., Павлова Л.М. и др.



Рис. 2. Результаты электронной микроскопии твердого осадка снега из зоны воздействия ТЭЦ и опытно-промышленного завода северо-западной промышленной зоны г. Благовещенска: *a* — барит; *б* — галенит; *в* — халькопирит; *г* — арсенопирит; для каждой частицы показан ее энергодисперсионный спектр

Тяжелые металлы в пылевом аэрозоле северо-западной промышленной зоны г. Благовещенска...

Микрочастицы, содержащие тяжелые металлы, имеют размерность от 1 до 20 мкм. Сульфидные минералы определены в пробе Ам-23, которая отобрана в зоне воздействия опытно-промышленного завода, специализирующегося на переработке золотосодержащих сульфидных руд.

Эти данные позволяют предположить, что сульфаты (барит) поступают в окружающую среду с выбросами ТЭЦ, в то время как сульфидные минералы (галенит, халькопирит, арсенопирит) – преимущественно с локальными выбросами опытнопромышленного завода. Собственные минеральные формы кадмия и ртути в исследуемых образцах не обнаружены.

Заключение

Проведенные исследования пылевого аэрозоля на территории северо-западной промышленной зоны г. Благовещенска показали, что селитебная территория города испытывает на себе существенную нагрузку в виде выпадения из атмосферы на снеговой покров аномального количества пыли с тяжелыми металлами преимущественно техногенного происхождения. Определено, что барий, мышьяк, свинец, цинк и медь, содержащиеся в пылевых аэрозолях, образуют собственные минеральные формы, связанные с рудными минералами класса сульфатов и сульфидов. Для кадмия и ртути в исследуемых образцах минеральные формы не обнаружены.

Электронно-микроскопическое изучение минерального вещества пылевого аэрозоля позволило впервые установить количественные параметрические характеристики твердофазных выпадений и более точно выявить источники загрязнения приземного атмосферного воздуха на территории г. Благовещенска.

- Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2010 г.». М.: МПР РФ, 2011. 571 с.
- Белозерова О.Ю., Королева Г.П., Павлова Л.А. Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ твердых осадков снегового покрова как индикаторов загрязнения окружающей среды // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6, № 4. С. 477–484.
- 3. Язиков Е.Г., Голева Р.В., Рихванов Л.П., Дубинчук В.Т., Шатилов А.Ю. Минеральный состав пылеаэрозольных выпадений снегового покрова Томской агропромышленной агломерации // Зап. Всерос. минерал. об-ва. 2004. № 5. С. 53–63.
- 4. Таловская А.В., Филимоненко Е.А., Осипова Н.А., Язиков Е.Г. Ртуть в пылеаэрозолях на территории

г. Томска // Экологическая безопасность. 2012. № 2. С. 30–34.

- 5. Филимоненко Е.А., Таловская А.В., Язиков Е.Г. Особенности вещественного состава пылевых атмосферных выпадений в зоне воздействия предприятий топливно-энергетического комплекса (на примере Томской ГРЭС-2) // Оптика атмосферы и океана. 2012. Т. 25, № 10. С. 896–901.
- Филимоненко Е.А., Таловская А.В., Язиков Е.Г., Чумак Ю.В., Ильенок С.С. Минералогия пылевых аэрозолей в зоне воздействия промышленных предприятий г. Томска // Фундаментальные исследования. 2013. № 8. С. 760–765.
- Бортникова С.Б., Рапута В.Ф., Девятова А.Ю., Юдахин Ф.Н. Методы анализа данных загрязнения снегового покрова в зонах влияния промышленных предприятий (на примере г. Новосибирска) // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2009. № 5. С. 447–457.
- 8. Скворцов В.А., Федорова Н.В., Рогова В.П., Чурсин Д.А. Твердые фазы аэрозолей в природнотехнических системах городов Прибайкалья // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2011. № 1. С. 31–39.
- 9. Королева Г.П., Белозерова О.Ю., Холодова М.С. Формы нахождения металлов-экотоксикантов в пылевой составляющей снегового покрова (южное Прибайкалье) // Вестн. ИрГТУ. 2013. № 2 (73). С. 73–79.
- 10. Сергеева А.Г., Куимова Н.Г. Снежный покров как индикатор состояния атмосферного воздуха в системе санитарно-гигиенического контроля // Бюл. физиологии и патологии дыхания. 2011. Вып. 40. С. 100–104.
- 11. Куимова Н.Г., Сергеева А.Г., Шумилова Л.П., Павлова Л.М., Борисова И.Г. Эколого-геохимическая оценка аэротехногенного загрязнения урбанизированных территорий по состоянию снежного покрова // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2012. № 5. С. 422–435.
- Юсупов Д.В., Степанов В.А., Кезина Т.В., Могилев А.А., Тростянок Р.В. Твердые фазы пылеаэрозолей в составе снегового покрова г. Благовещенск // Вестн. АмГУ. 2012. Вып. 59. С. 134–138.
- Юсупов Д.В., Степанов В.А., Трутнева Н.В., Могилев А.А. Минеральный и геохимический состав твердого осадка в снеговом покрове г. Благовещенск (Амурская область) // Изв. ТПУ. 2014. Т. 324, № 1. С. 184–189.
- 14. Государственный доклад «Об охране окружающей среды и экологической ситуации в Амурской области за 2011 год». Благовещенск: МПР Амурской обл., 2012. 200 с.
- Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. ГОСТ 17.4.1.02– 83. М.: Стандартинформ, 2008. 4 с.
- 16. Сает Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. Геохимия окружающей среды. М.: Недра, 1990. 335 с.

D.V. Yusupov, V.I. Radomskaya, L.M. Pavlova, N.V. Trutneva, S.S. Il'enok. Heavy metals in dust aerosols on the northwest industrial area of Blagoveshchensk (Amur region).

In 2012, as a result of snow survey, investigations of dust aerosols in Blagoveshchensk were carried out. Contrast geocomical anomalies of a number of heavy metals were revealed in snow cover on the northwest industrial area. For the first time, the sulfate and sulfide mineral modes of heavy metals in dust aerosols composition were detected by scanning electron microscopy. The atmospheric air polluting sources in Blagoveshchensk were determined.