

УДК 504.3.054:620.2–403.8

Уран в техногенных аэрозолях промышленных районов Новосибирска

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 18.11.11)

Аннотация

Впервые приведены результаты минералого-геохимического исследования техногенных аэрозолей, отобранных в 2011 г. к северо-востоку от Новосибирска в шлейфе выбросов от Новосибирского завода химических концентратов, а также аэрозолей, отобранных в районе Новосибирского оловокомбината и ТЭЦ-3. С помощью методов ИСП-МС, ИСП-АЭС и электронной микроскопии в аэрозолях определены содержания урана и его минеральные образования.

Ключевые слова: техногенез, технофильные элементы, естественные радионуклиды, изотопы, аэрозоль, выбросы, техногенное загрязнение, экологический риск

ВВЕДЕНИЕ

Исследование селективного экологического воздействия промышленных предприятий, расположенных в пределах крупных городов, — одна из актуальных задач геохимии техногенеза. Установление вклада отдельных источников загрязнения среди множества других представляет собой достаточно сложную научную задачу, но ее решение может стать определяющим для реализации мер по экологическому оздоровлению территорий. Комплексное минералого-геохимическое изучение аэрозольных частиц, накопленных за зиму в снежном покрове Новосибирска, впервые позволило выявить вклад отдельных промышленных предприятий в общее техногенное загрязнение мегаполиса [1]. Следующим шагом был анализ распределения в аэрозолях города отдельных групп технофильных элементов.

В настоящей статье приведены результаты изучения техногенных аэрозолей, отобранных в 2011 г. к северо-востоку от Но-

сибирска в шлейфе выбросов от Новосибирского завода химических концентратов (НЗХК), а также аэрозолей, отобранных в районе Новосибирского оловокомбината (ОК) и ТЭЦ-3.

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 Новосибирска в зимнее время в приземном слое атмосферы преобладают ветры южного и юго-западного направлений, а летом роза ветров становится более изометричной [2]. На высоте 0.5 км в пограничном слое атмосферы в зимний период доминируют ветры юго-западного и западного направлений. Это обстоятельство предопределяет основные направления аэрозольных загрязнений от труб изучаемых промышленных объектов.

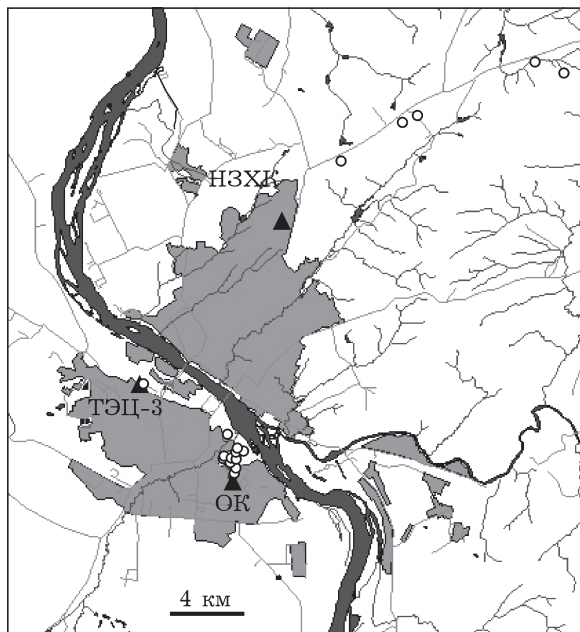


Рис. 1. Схема пробоотбора снежного покрова в Новосибирске и его окрестностях. Треугольниками отмечены промышленные предприятия, кружками – точки отбора проб.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В 2009–2011 г. были отобраны пробы снежного покрова (объемом по 50–70 л) по маршруту к северо-востоку от Новосибирска в шлейфе выбросов от НЗХК (район № 1) и аэрозолей, отобранных в районе ОК (район № 2) и ТЭЦ-3 (район № 3) (рис. 1).

Для исключения влияния автодорог точки пробоотбора были удалены от них на расстояние не менее 200 м. Точки привязывались 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. Осадки снега переведены в раствор двумя методами: методом сплавления со щелочью КОН и метабора́том Li. Атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) на спектрометре IRIS Advantage (США) в талом снегу и в переведенных в раствор аэрозольных частицах определены содержания Са,

Mg, Na, K, Al, S, Si, B, Ti, Fe, Mn, P. Относительная погрешность не превышает 10 %, нижние пределы обнаружения элементов 0.001–0.005 м. д. Масс-спектрометрическим методом с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) на приборе ELEMENT (Finnigan Mat, Germany) с ультразвуковым распылителем U-5000AT+ определено содержание в пробах тяжелых металлов, редкоземельных элементов, естественных радионуклидов U и Th [3]. Для коррекции матричного влияния и контроля приборного дрейфа в качестве внутреннего стандарта использован In. Предел обнаружения исследуемых элементов, оцененный по 3σ -вариации фонового сигнала, составил 0.001–0.1 млрд⁻¹. Относительное стандартное отклонение при определении концентраций не превышает 10 %. С помощью метода ИСП-МС определено соотношение изотопов $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ с погрешностью $\leq 2\%$.

Элементный состав проб твердых аэрозольных частиц количественно определялся рентгенофлуоресцентным методом с использованием синхротронного излучения (РФА-СИ) на станции элементного анализа ВЭПП-3 Института ядерной физики им. Будкера СО РАН (аналитик Ю. П. Колмогоров). Согласно стандартной методике, пробы истирались до –200 меш и прессовались в таблетки диаметром 6 мм массой 30 мг [4]. Этим методом определено до 35 элементов (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Br, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Hg, Tl, Bi, Th, Pb и др.) с пределами обнаружения до 0.1 м. д. в зависимости от энергии возбуждения эмиссионных линий. Относительное стандартное отклонение в определении концентраций этих элементов составляло 10–15 %. В качестве внешних стандартных образцов использованы международный стандарт почвы SOIL-7 МАГАТЭ.

Морфология и вещественный состав отдельных аэрозольных частиц исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 1430 VP, снабженного энергодисперсионным спектрометром (EDS) OXFORD. Диаметр сканирующего пучка спектрометра составлял около 0.5–1 мкм. Аэрозольные частицы наносились ровным тонким слоем на шашки и изучались в режиме обратнорассеянных электронов под графитовым напылением. Для поиска металлосодержащих и других тяжелых

частиц (особенно оксидов урана) применен метод уменьшения яркости поля обзора электронного микроскопа (за счет использования встроенного программного пакета) до погашения частиц, состоящих в основном из легких элементов: частиц сажи, алюмосиликатных шлаковых сфероидов. Выбирается уровень яркости, когда остаются видимыми (тускло-серыми) только частицы, состоящие на 15–20 мас. % и более из железа. На фоне этого частицы, состоящие из элементов с атомной массой не менее 56 (тяжелее Fe), выделяются ярким свечением. Чем выше атомная масса элемента, тем больше электронов он притягивает и отражает, и тем ярче высвечивается частица на фоне тускло-серых гематитовых сфероидов и ферритов. Путем последовательных шаговых перемещений по шапке при увеличении 1500 просмотрено не менее 5000 полей обзора размером 212×159 мкм, на каждом из которых расположено от 300 до 500 видимых (размером более 0.5 мкм) аэрозольных частиц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В талом снегу обоих районов исследования содержание урана незначительное и примерно одинаковое, мкг/л: около НЗХК в среднем 0.04 при диапазоне 0.02–0.06, около ОК в среднем 0.05 (диапазон 0.03–0.04). Содержание Th в талом снегу в районе НЗХК на пределе обнаружения составляет 0.01–0.02 мкг/л, в районе ОК – 0.02–0.05 (среднее 0.04 мкг/л), что сопоставимо с содержанием урана. Соответственно, для проб талого снега, отобранных в районах НЗХК и ОК, отношение Th/U составляет 0.42 и 0.95 соответственно. Неожиданно высокое содержание урана (0.13 мкг/л) зафиксировано в пробе талого снега у ТЭЦ-3, Th – почти вдвое меньше, а отношение $Th/U = 0.46$ (рис. 2).

В твердых аэрозольных частицах из осадков снега районов НЗХК и ОК содержание тория почти в два раза больше по сравнению с содержанием урана; величина Th/U в среднем составляет 2.12 и 2.09 соответственно. В аэрозолях района ТЭЦ-3 относительное

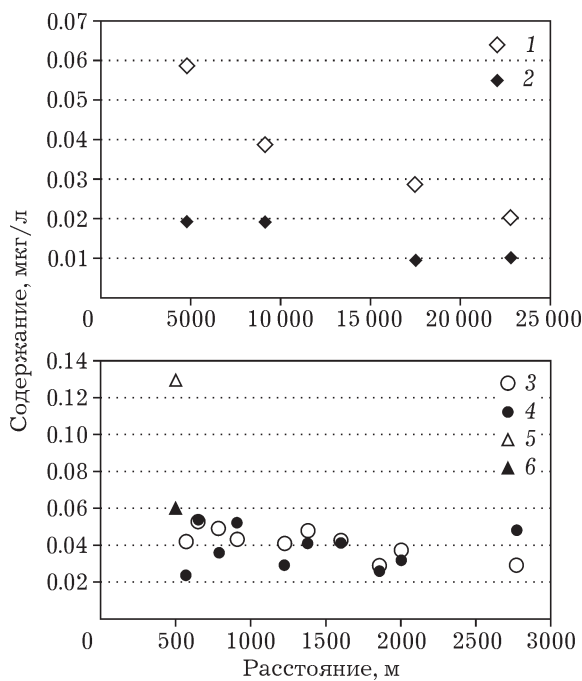


Рис. 2. Содержание U и Th в талом снегу разных районов Новосибирска на различном расстоянии от трубы предприятий: на северо-восток от НЗХК (1 – U, 2 – Th); к северу от ОК (3 – U, 4 – Th) и рядом с ТЭЦ-3 (5 – U, 6 – Th). По оси X – расстояние от трубы предприятия.

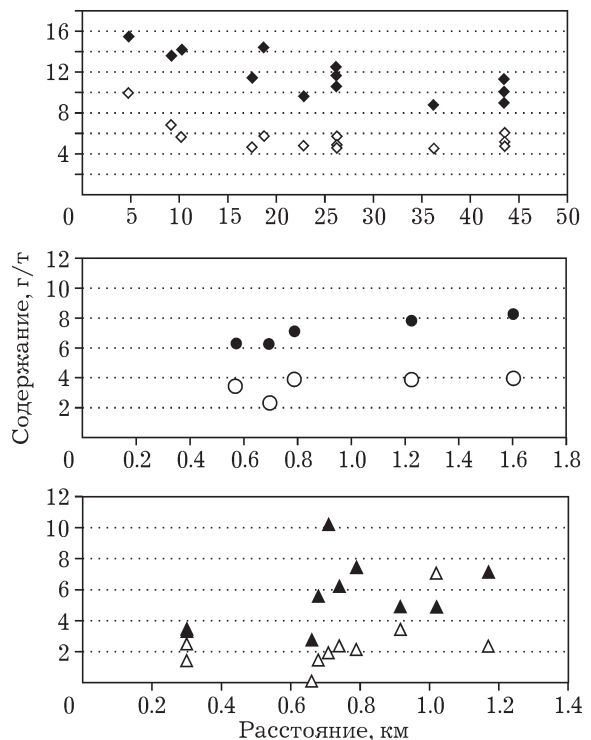


Рис. 3. Содержание U и Th в аэрозолях разных районов Новосибирска. Обозн. см. рис. 2.

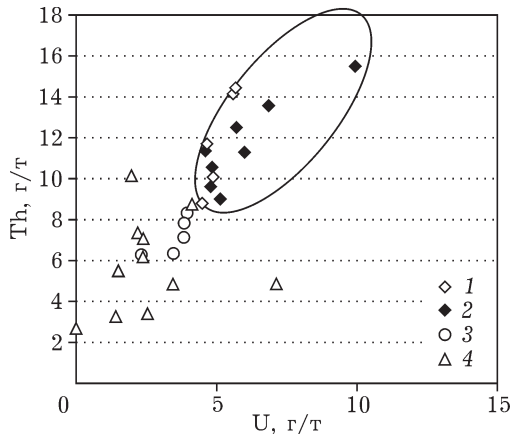


Рис. 4. Диаграмма содержаний Th-U в аэрозолях Новосибирска: 1, 2 – район НЗХК, определение методами ИСП-МС и РФА-СИ соответственно; 3 – район ОК, определение методом ИСП-МС; 4 – район ТЭЦ-3, определение методом ИСП-МС и РФА-СИ; овалом показано поле распределения аэрозолей из района НЗХК.

содержание тория еще выше, а среднее значение $\text{Th}/\text{U} = 2.57$.

Закономерность в распределении содержания U и Th в аэрозолях выявлена только в районе НЗХК: с удалением от 0.5 до 25 км от предприятия они почти вдвое снижаются, как и их содержания в талом снегу (см. рис. 2, 3).

Содержание U и Th в аэрозолях с удалением от ОК практически не изменяется, а диапазон его значений узкий, тогда как в районе ТЭЦ-3 наблюдается широкий разброс значений.

По абсолютному содержанию U и Th выделяются аэрозоли района НЗХК: U – в среднем 5.64 г/т при диапазоне 4.50–9.93 г/т, Th – в среднем 11.74 г/т при диапазоне 8.80–15.49 г/т; в аэрозолях района ОК содержания U и Th в среднем составили 3.49 и 7.17 г/т соответственно. В аэрозолях района ТЭЦ-3 в целом зафиксированы самые низкие содержания U и Th: в среднем 2.6 и 5.9 г/т соответственно. В подтверждение этих данных на диаграмме U-Th аэрозоли района НЗХК образуют отдельное поле в правом верхнем секторе (рис. 4).

Природный уран представляет собой смесь трех изотопов урана: урана-238, урана-235 и урана-234 в процентном соотношении 99.28 : 0.714 : 0.006; природное отношение $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 139.05$. При погрешности измерений изотопов урана-235 и урана-238 на масс-спектрометре на ELEMENT (Finnigan Mat, Germany) $\pm 2\%$ диапазон природных соотношений изотопов

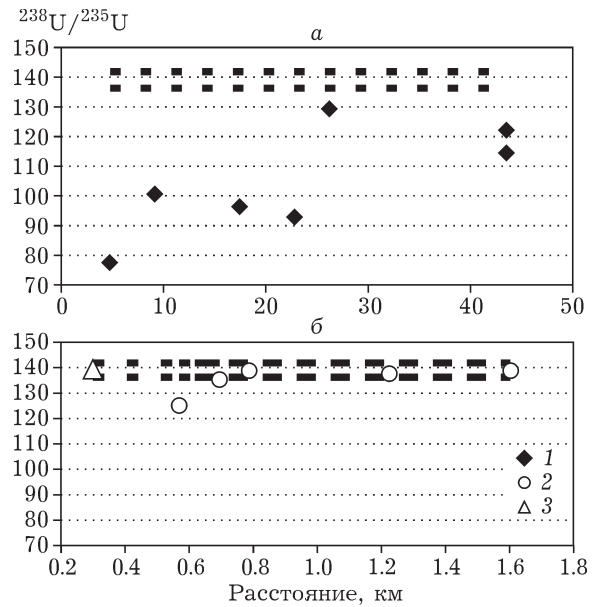


Рис. 5. Диаграмма отношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ в аэрозолях Новосибирска: 1 – районе НЗХК; 2 – район ОК; 3 – район ТЭЦ-3; по оси X – расстояние от трубы предприятия; пунктирными линиями показан коридор природных соотношений изотопов $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$.

$^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ составляет 136.27–141.83. Впервые выявлено, что в аэрозолях района НЗХК уран имеет техногенное происхождение и резко обогащен изотопом уран-235: соотношение $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ резко меньше по сравнению с природными соотношениями и варьирует в пределах 77.43–129.26, среднее – 107.78 (рис. 5).

Соотношение $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ в районе ОК варьирует от 125.15 до 138.71, среднее – 134.94, что также несколько меньше природных соотношений. На рис. 5 видно, что более низкие соотношения характерны для двух точек отбора на расстоянии до 700 м от трубы ОК или в пределах ближней зоны ОК [1]. На большем удалении района ОК соотношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ не отличаются от природных (см. рис. 5).

Изотопное соотношение для пробы, отобранной в ближней зоне ТЭЦ-3, соответствует природному и, возможно, отвечает исходным соотношениям изотопов U в топливе.

Смещение изотопного соотношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ и высокие валовые содержания U, Th в аэрозолях служат геохимическими индикаторами выбросов НЗХК. Очевидно, что это предприятие является источником существен-

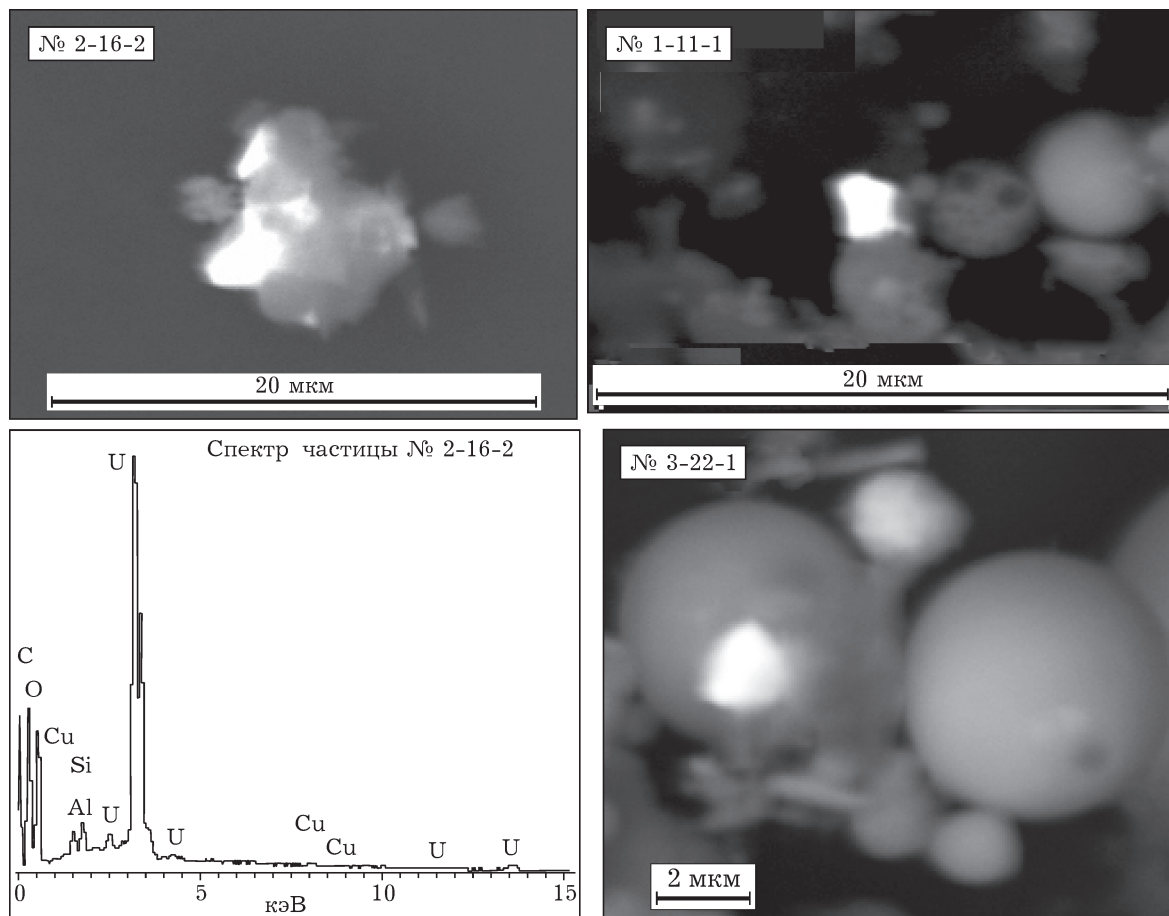


Рис. 6. Частицы оксидов урана в техногенных аэрозолях Новосибирска в районе НЗХК (снимок в режиме обратнорассеянных электронов).

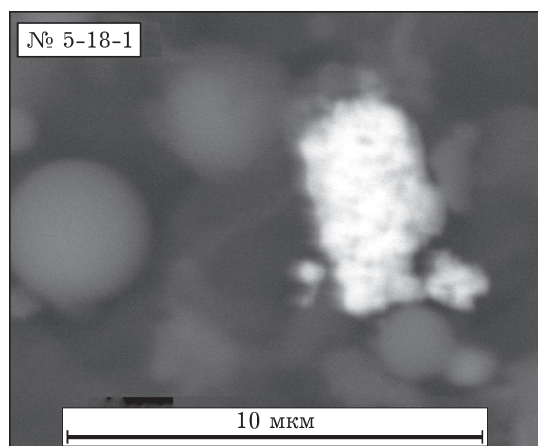


Рис. 7. Шлакоподобная форма выделения оксида урана в техногенных аэрозолях Новосибирска в районе НЗХК (снимок в режиме обратнорассеянных электронов).

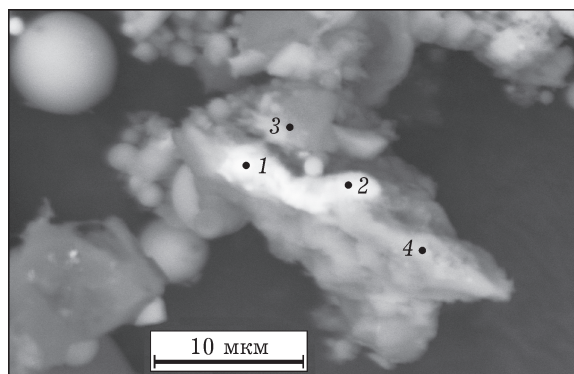


Рис. 8. Конгломерат алюмосиликатных аэрозольных частиц, содержащих уран (снимок в режиме обратнорассеянных электронов): 1-4 – точки сканирования состава конгломерата (см. табл. 2).

ТАБЛИЦА 1

Состав частиц – оксидов урана в техногенных аэрозолях района НЗХК

Номер частицы	Расстояние от НЗХК, км	Размер частицы, мкм ²	Содержание, %			
			O	Fe	Cu	U
1-11-1	4.8	9	27.88	0	0	72.12
1-38-1	4.8	6	49.49	0.85	0	49.66
1-48-1	4.8	3	37.72	1.68	1.23	59.38
2-16-2	9.15	64	28.16	0.00	0.82	71.02
2-18-1	9.15	6	34.39	0.98	0	64.63
2-32-1	9.15	8	23.90	0.99	0	75.11
3-22-1	9.15	3.9	65.18	0.98	0	33.83
4-14-1	17.5	12	26.00	1.54	1.09	71.37
4-22-2	17.5	2.25	37.18	2.11	0	60.71
5-9-1	22.8	3	25.89	1.34	0	72.77
5-18-1	22.8	18	21.20	0.00	0	78.80

ТАБЛИЦА 2

Содержание элементов в разных точках сканирования состава аэрозольной частицы (см. рис. 8), %

Точки сканирования	O	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Fe	Y	Zr	U
1	48.31	0.77	0.55	3.71	13.02	1.74	0.37	0.85	–	17.83	3.77	6.8	2.28
2	48.92	1.49	–	4.28	14.9	1.95	2.04	1.06	–	6.96	6.05	9.87	2.47
3	56.76	1.37	1.98	8.98	22.07	1.09	1.76	0.58	0.37	5.04	–	–	–
4	45.68	2.22	–	10.69	33.24	–	3.07	–	–	5.11	–	–	–

Примечание. Прочерк – ниже пределов обнаружения.

ного техногенного аэрозольного загрязнения прилегающей территории.

С помощью сканирующей электронной микроскопии выявлены минеральные выделения урана в аэрозолях района НЗХК: на расстоянии до 10 км – примерно по три зернышка на слой пыли площадью 0.5 см² с массой около 1–2 мг; на удалении от 10 до 23 км – несколько реже: по два зернышка на ту же площадь пыли. Размеры частиц варьируют от 3 до 64 мкм². Частицы преимущественно неправильной угловатой формы с четкими границами, часто прилипшие к алюмосиликатной массе или сфероидам (рис. 6). Одна частица похожа на шлак и имеет неровную волнистую поверхность (рис. 7). Содержание урана колеблется в пределах от 33.83 до 78.80 %, примеси Fe и Cu составляют 3.19 и 1.23 % соответственно (табл. 1).

Возможно, именно прикрепление к легким алюмосиликатным частицам, в том числе к полым сфероидам, обеспечивает тяжелым частицам с ураном большую мобильность для дальнего ветрового переноса.

Выявлен конгломерат из алюмосиликатных шлаковых частиц, одна из частиц в котором обогащена редкими элементами: Zr – 9.87 %, Y – до 6.05 %, U – до 2.47 % (рис. 8, табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что для северо-восточной окраины Новосибирска характерно существенное аэрозольное загрязнение, источником которого, вероятнее всего, служит ОАО НЗХК (ГК «Росатом»). Аэрозоли этого района обо-

гащены Th и U по сравнению с аэрозолями окрестностей ТЭЦ-3 и Новосибирского оловокомбината. В аэрозолях района НЗХК уран существенно обогащен изотопом U-235, что подтверждается смещением среднего изотопного соотношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ до 107.78 при их природном соотношении 139.05. Впервые с помощью сканирующей электронной микроскопии установлены частицы оксидов урана в техногенных аэрозолях района НЗХК.

Работа проведена при поддержке РФФИ (проект № 09-05-00839 “Минерально-геохимические особенности техногенных аэрозолей Сибири”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Артамонова С. Ю., Лапухов А. С., Мирошниченко Л. В., Разворотнева Л. И. // *Химия уст. разв.* 2007. Т. 15, № 6. С. 643–652.
- 2 *Климат Новосибирска* / Под ред. С. Д. Кошинского, К. Ш. Хайруллина, Ц. А. Швер. Л.: Гидрометеоздат, 1979. 221 с.
- 3 Артамонова С. Ю. // *Химия уст. разв.* 2012. Т. 20, № 4. С. 405–418.
- 3 Baryshev V., Kulipanov G., Skrinisky A. X-ray Fluorescent Elemental Analysis. // *Handbook on Synchrotron Radiation*, Vol. 3. / G. Brown and D. E. Moncton (Eds). Amsterdam: Elsevier Sci. Publ., 1991. P. 641–688.