Геоэкология

УДК 551.578.4; (502.7)

МИНЕРАЛЬНЫЙ И ГЕОХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ТВЕРДОГО ОСАДКА В СНЕГОВОМ ПОКРОВЕ Г. БЛАГОВЕЩЕНСК (АМУРСКАЯ ОБЛАСТЬ)

Юсупов Дмитрий Валерьевич,

канд. геол.-минерал. наук, доцент кафедры геоэкологии и геохимии Института природных ресурсов ТПУ. Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: yusupovd@mail.ru

Степанов Виталий Алексеевич,

д-р геол.-минерал. наук, профессор, главный научный сотрудник Научно-исследовательского геотехнологического центра ДВО РАН, Россия, 683002, г. Петропавловск-Камчатский, Северо-Восточное шоссе, 30, а/я 56. E-mail: vitstepanov@yandex.ru

Трутнева Наталья Васильевна,

начальник Амурского отделения филиала «ДВ РЦ ГМСН» ФГУГП «Гидроспецгеология», г. Благовещенск. E-mail: trutnevanv@mail.ru

Могилёв Артём Андреевич,

студент кафедры геологии и природопользования Амурского государственного университета, Россия, 675027, г. Благовещенск, Игнатьевское шоссе, 21. E-mail: mogilev-ilin@mail.ru

Актуальность работы обусловлена тем, что г. Благовещенск (Амурская область) в 2010 г. отнесен к городам Российской Федерации с высоким уровнем загрязнения атмосферного воздуха.

Цель работы: изучить минеральный и геохимический состав твердых частиц, накапливаемых в снеговом покрове г. Благовещенск. **Методы исследования:** применены микроскопический, рентгенографический, атомно-эмиссионный, масс-спектральный с инлуктивно-связанной плазмой метолы анализа.

Результаты: урбанизированная территория города в зимний период испытывает на себе существенную нагрузку в виде среднесуточного выпадения аномального количества пыли и химических элементов. Определены фазы природного (кварц, альбит, анортит, микроклин и др.) и техногенного (сажа, амальгама магния, селенид рубидия, молибдена и др.) генезиса. Частицы угля в твердом осадке снега являются основными концентраторами токсичных и радиоактивных элементов.

Ключевые слова:

Пылеаэрозоли, снеговой покров, минеральный состав, рентгенографический, атомно-эмиссионный, масс-спектральный методы анализа, токсичные и радиоактивные элементы.

Введение

Ввиду высокой сорбционной способности снег аккумулирует частицы пыли техногенного и природного происхождения. Изучение пылеаэрозолей актуально для Благовещенска Амурской области в связи с тем, что в 2010 г. город отнесен к городам Российской Федерации с высоким уровнем загряз-

нения атмосферного воздуха [1]. Изучение пылеаэрозолей с использованием минералого-геохимических методов анализа позволило впервые получить данные об их составе в снеговом покрове г. Благовещенск.

Благовещенск является административным центром Амурской области, он расположен на гра-

нице с КНР и слиянии двух крупных рек — Амура и Зеи. Территория города приурочена к юго-западной окраине Нижне-Зейской впадины, зоне сочленения Благовещенского поднятия и Дмитриевского прогиба. Фундамент впадины сложен раннепалеозойскими и раннемеловыми интрузивными образованиями. Осадочный чехол представлен песчано-глинистыми отложениями мелового и кайнозойского возраста [2].

Площадь урбанизированной территории занимает порядка 57,8 км², с численностью населения около 215 тыс. чел. Основными источниками загрязнения воздуха на территории города являются работающие на буром угле Благовещенская ТЭЦ, а также отопительные котельные коммунального хозяйства, заводы «Амурский металлист», судостроительный, мельзавод, предприятия железнодорожного транспорта. Валовый выброс загрязняющих веществ в атмосферу Благовещенской ТЭЦ в 2011 г. составил более 33 тыс. тонн, из них твердых – порядка 8,8 тыс. тонн [3].

Методы исследований

На территории г. Благовещенск в марте 2012 г. по радиальной сети от основного источника выбросов – ТЭЦ, с учетом розы ветров (преобладают северо-западные ветры) отобраны 32 пробы снега. Местный фон характеризуют пробы, отобранные в 4 и в

35 км севернее города с наветренной стороны. Пробы, весом от 6 до 12 кг отбирались на всю мощность снегового покрова, исключая 5 см приземного слоя [4]. Затем пробы снега топили и фильтровали.

Минеральный состав осадка проб изучался под бинокуляром Stemi 2000-С и микроскопом ПО-ЛАМ Р-211 в Институте геологии и природопользования ДВО РАН (аналитик канд. геол.-минерал. наук Л.И. Рогулина, г. Благовещенск), рентгенофазовым анализом в аналитическом центре Дальневосточного геологического института ДВО РАН (аналитик канд. геол.-минерал. наук А.А. Карабцов, г. Владивосток). Химический состав твердой фазы пылеаэрозолей в снеге определяли атомноэмиссионным и масс-спектральным с индуктивносвязанной плазмой методами в Аналитическом испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН (аналитик канд. хим. наук В.К. Карандашев, г. Черноголовка).

Результаты

Водородный показатель талой снеговой воды меняется в нешироких пределах от 6,62 до 9,17, среднее из 35 определений — 7,11, то есть вода в среднем обладает нейтральной реакцией; лишь в двух пробах: Ам-1 (рН 9,17) и Ам-12 (рН 8,87) — слабо щелочной. Основными примесями в снего-

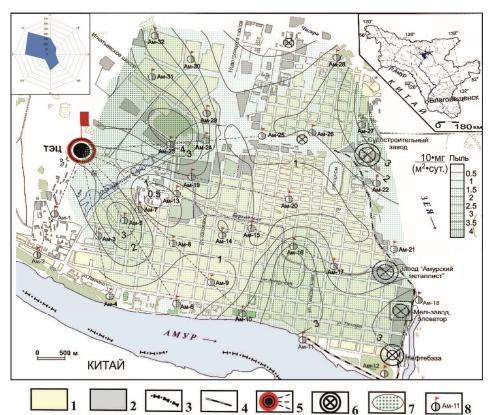


Рис. 1. Схема опробования снегового покрова и распределение пылевой нагрузки на территории г. Благовещенск: 1) селитебная территория; 2) территория промышленных предприятий, 3) Государственная граница России с Китаем; 4) железная дорога, 5) ТЭЦ и подфакельные направления выбросов; 6) заводы, производственные базы, котельные; 7) изолинии пылевой нагрузки (10 мг/м²-сут.), 8) места отбора снеговых проб и их номера

вой воде являются (мг/л): Са (12,0-56,0), S (2,0-28,0), K (1,0-10,0), в меньшей степени Mg (0,5-3,0) и Si (0,2-1,0). В свежевыпавшем снеге и снеге, отобранном за пределами города, концентрация этих и других примесей в снеговой воде значительно ниже.

В зимний период пылевая нагрузка на территорию г. Благовещенск составляет от 3 до $43~\rm Mr/m^2\cdot cyr.$, в среднем – 17 мг/м²·сут. Фоновая пылевая нагрузка за пределами города – от 0,3 до 3,1 мг/м²·сут. Ореолы максимальной пылевой нагрузки наблюдаются на территории северо-западной промышленной зоны до 2 км от трубы ТЭЦ по розе ветров, а также вдоль правого берега р. Зея, где размещены основные транспортные узлы, предприятия «Амурский металлист», судостроительный завод, мельзавод, элеватор и нефтебаза (рис. 1).

Основную часть твердого осадка снега составляют частицы угля, кристаллы кварца и полевого шпата (менее 0,1 мм). В некоторых пробах присутствуют значимые количества светлой слюды, гидрогетита, магнитных сферул, реже кальцита (?). В знаковых количествах отмечаются амфиболы и пироксены, алюмосиликатные сферулы, а также семена и сухая биомасса растений, техногенное стекло и металлическая стружка (табл. 1).

Таблица 1. Минеральный состав твердого осадка снега в г. Благовещенск

влаговещенек							
	Номера проб,						
Наименование материала	содержание в %						
	Ам-28	28 Ам-1 Ам-1		Ам-16			
Уголь	75	62	12	5			
Кварц	13	9	42	94			
Полевой шпат каолинизированный	11	24	37	1			
Слюды светлые	-	ед. зн.	6	-			
Гидрогетит	ед. зн.	4	-	ед. зн.			
Кальцит (?) «обожженная известь»	_	ед. зн.	1	-			
Амфибол	_	ед. зн.	_	-			
Пироксен	_	ед. зн.	-	-			
Магнитные сферулы	1	1	2	ед. зн.			
Алюмосиликатные сферулы	-	-	ед. зн.	ед. зн.			
Сумма	100	100	100	100			

Примечание: «-» – не обнаружено; ед. зн. – единичные знаки. Минералогический анализ проводился шлиховым и иммерсионным методами с применением микрохимических реак-

Пробы снега с осадком черного цвета (Ам-1 и Ам-28) отобраны вблизи (несколько сотен метров) ТЭЦ и одной из котельных города. Осадок черного цвета на 62...75 % состоит из тонких обломков угля. В темно-сером осадке из проб (Ам-11 и Ам-16), отобранных на значительном (2...3 км) расстоянии от ТЭЦ и котельных, преобладают кварц и полевой шпат, а количество частиц угля снижается до 5...12 %.

Микрочастицы угля в пробах встречаются двух разновидностей: блестящие со слоистой структурой и матовые с микрозернистой структурой. При обработке проб частицы угля уходят в электромаг-

нитную, частично и в магнитную фракции, что нетипично для угля. Гидрогетит проявляет магнитные и электромагнитные свойства. Он имеет ксеноморфную, пластинчатую и призматическую формы, вероятно, образован по темноцветным минералам. Полевые шпаты интенсивно каолинизированы. После двухсуточного нахождения в иммерсионной жидкости они превращаются в гелеобразную массу, чего не бывает с природными частицами этих минералов. Кальцит встречается в виде белых непрозрачных зерен.

Таблица 2. Статистические параметры валового содержания оксидов (масс. %) и элементов (мкг/г) в твердом осадке снегового покрова г. Благовещенск (n=35)

осадке снегового покрова г. влаговещенск (п—55)										
Эле- мент	Содержание (среднеариф- метическое)	Min Max		Стандарт- ное откло- нение	Коэффици- ент вариа- ции					
Na₂O	1,44±0,19	0,23	2,20	0,57	40					
MgO	1,05±0,10	0,16	1,81	0,30	29					
Al ₂ O ₃	12,9±0,85	2,11	16,7	2,50	19					
P ₂ O ₅	0,21±0,02	0,06	0,43	0,07	33					
S _{общ}	0,18±0,02	0,01	0,32	0,07	39					
K ₂ O	1,96±0,22	0,31	3,07	0,64	33					
CaO	4,59±0,60	0,39	9,74	1,77	39					
TiO ₂	0,45±0,03	0,09	0,57	0,09	20					
MnO	0,16±0,02	0,02	0,29	0,06	38					
Fe ₂ O ₃	4,94±0,49	0,74	8,29	1,45	29					
		1 кла	сс опасі	НОСТИ						
Pb	89,49±12,56	29,80	185,27	37,20	42					
Cd	0,73±0,20	0,13	3,62	0,59	81					
Zn	494,1±71,6	144,1	898,9	211,7	43					
As	12,06±2,01	0,10	32,37	5,95	49					
Se	3,0±0,4	0,5	6,2	1,3	43					
Hg	0,136±0,030	0,021	0,410	0,090	66					
		2 кла	сс опас	ности						
Со	24,6±3,8	2,7	51,4	11,2	45					
Ni	58,4±6,5	20,0	93,0	19,3	33					
Мо	3,66±0,35	0,78	5,04	1,04	28					
Sb	4,52±0,56	0,76	8,01	1,66	37					
Cu	85,2 ±15,6	13,9	212,0	46,0	54					
Cr	44,3±3,9	14,3	69,6	11,4	26					
		3 кла	сс опас	ности						
Ва	1569,3±154,9	155,4	2570,7	455,1	29					
V	64,0±7,7	0,6	119,7	22,6	35					
W	6,41±0,99	1,04	15,45	2,92	46					
Sr	475,05±74,7	52,83	1416,8	220,9	47					
				е элементы						
Be	7,59±0,98	0,82	13,50	2,91	38					
Sc	9,8±1,0	2,1	19,5	3,0	31					
Ag	0,32±0,12	0,08	1,84	0,34	106					
Sn	3,9±0,4	0,4	6,1	1,2	31					
Cs	3,710±0,40	0,940	8,40	1,18	32					
радиоактивные элементы										
Th	15,45±1,51	2,33	24,30	4,46	29					
U	3,930±0,420	0,60	6,220	1,25	32					

Примечание: п - количество проб в выборке.

При ренгенографическом исследовании твердого осадка снега были установлены фазы природного и техногенного происхождения. Осадок пода-

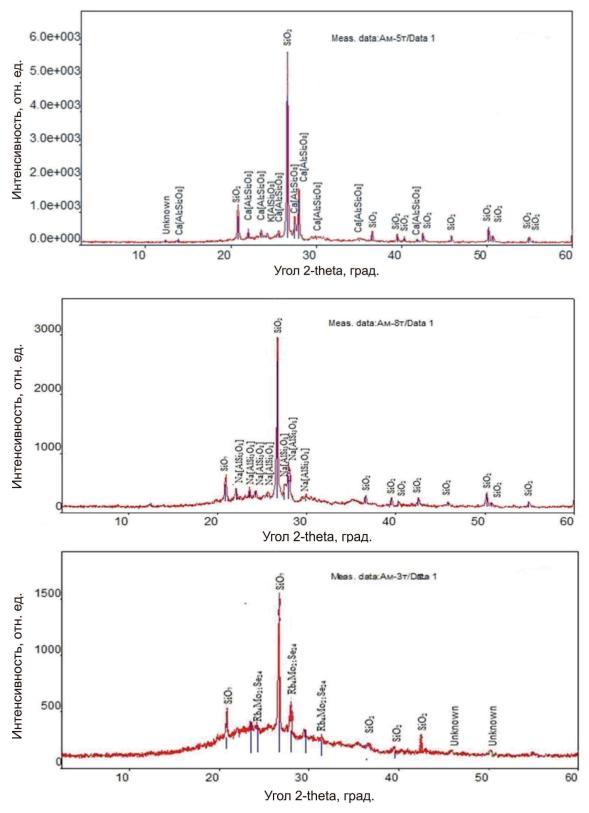


Рис. 2. Результаты рентгенофазового анализа твердого осадка снегового покрова г. Благовещенск

вляющего большинства проб состоит из минеральных фаз природного генезиса: кварца (SiO₂), анортита (Ca[Al₂Si₂O₈]), микроклина (K [AlSi₃O₈]), альбита (Na [AlSi₃O₈]), относящихся к классу силикатов,

группе полевых шпатов. Из техногенных фаз в осадке снега, отобранного на территории городской больницы (проба Ам-Зт), обнаружены амальгама магния, селенид рубидия и молибдена (рис. 2).

Таблица 3. Содержание породообразующих оксидов в пробах твердого осадка снега с разным содержанием частиц угля

№ пробы	Содержание ча-	Содержание породообразующих оксидов, масс. %									
	стиц угля, %	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na₂O	MnO	P ₂ O ₅	Ѕ _{общ.}
Ам-28	75	13,0	6,0	1,1	6,2	0,42	1,2	0,7	0,24	0,11	0,24
Ам-1	62	14,1	6,0	1,1	6,2	0,48	1,5	0,9	0,26	0,10	0,22
Ам-11	12	13,3	2,4	0,8	3,7	0,40	2,8	2,1	0,10	0,14	0,05
Ам-16	5	9,8	2,1	0,5	2,4	0,28	2,7	1,9	0,07	0,13	0,05
	Фон	2,1	0,4	0,2	0,7	0,09	0,3	0,2	0,02	0,06	0,01

Таблица 4. Содержание элементов-примесей в пробах твердого осадка снега с разным содержанием частиц угля

№ про-	Содержание частиц		Содержание элементов-примесей, мкг/г									
бы	угля, %	Ni	Cu	Zn	Pb	Sn	W	Ag	As	Sb	Hg	U
Ам-28	75	93,0	54,4	394	71,3	3,4	6,1	0,24	14,1	3,7	0,068	4,6
Ам-1	62	80,4	48,2	413	61,3	3,2	3,3	0,12	10,1	2,9	0,075	4,2
Ам-11	12	36,0	46,8	203	40,2	1,9	3,5	0,11	11,0	2,5	0,120	2,7
Ам-16	5	20,0	64,1	209	57,3	3,1	2,2	0,08	5,7	3,3	0,060	1,8
Фон		38,0	12,9	144	29,8	0,4	1,0	0,15	2,4	0,8	0,025	0,6
Кларк в бурых углях		9,0	15,0	18,0	6,8	0,8	1,3	0,09	7,6	0,8	0,10	2,9

Содержания породообразующих оксидов, тяжелых металлов трех классов опасности, циклических, рассеянных и радиоактивных элементов в твердом осадке снега по данным масс-спектрального и атомно-эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой анализа приведены в табл. 2.

Сравнительный анализ содержания породообразующих оксидов и рудных элементов в твердом осадке с разным содержанием частиц угля показал (табл. 3 и 4), что с увеличением в пробах количества угольных частиц происходит отчетливое возрастание содержания породообразующих оксидов (масс. %): CaO (2,1-6,0), MgO (0,5-1,1), Fe₂O₃ (2,4-6,2), TiO₂ (0,28-0,48), MnO (0,07-0,26), а также серы (0,05-0,24). Одновременно в пробах уменьшается содержание (масс. %): $K_2O(2,8-1,2)$, $Na_2O(2,1-0,65)$ и P_2O_5 (0,14-0,11). Концентрация рудных элементовпримесей также возрастает в твердом осадке, обогащенном углем (в мкг/г): Ni (20-93), Zn (203-394), Pb (40,2-71,3), Ag (0,08-0,24), As (5,7-14,1), W (2,2-6,1), U (1,8-4,6). Содержания олова и ртути существенно не меняются.

По отношению к кларковым содержаниям этих элементов в бурых углях [5] наблюдается существенное увеличение в пробах с большим содержанием угольных частиц содержаний никеля, меди, цинка, свинца, олова, вольфрама, серебра, мышьяка, сурьмы и урана. Ртуть содержится в концентрациях близких к кларку.

Выводы

Проведенные минералого-геохимические исследования твердого осадка снегового покрова г. Благовещенск показали, что урбанизированная территория города в зимний отопительный период испытывает на себе существенную нагрузку в виде среднесуточного выпадения аномального количества пыли и химических элементов природного и техногенного происхождения из атмосферы на снеговой покров. Ореолы максимальной пылевой нагрузки выявлены на территории северо-западной промы-

шленной зоны, где расположены ТЭЦ и производственные базы, а также вдоль правого берега р. Зея, где размещены основные транспортные узлы, предприятия машиностроения и пищевой промышленности. На распространение загрязнения с атмосферным воздухом на территории Благовещенска существенно влияют преобладающее направление ветра, орография и характер застройки города.

По составу выделены две основные разновидности пылевых выпадений: 1) минеральная с преобладанием кварца и полевого шпата, источником которых являются природные комплексы пород, песчаные отмели берегов рек, открытые карьерные выработки, строительные площадки и др. и 2) преимущественно углеродистая с преобладанием частиц угля, источником эмиссии которых являются ТЭЦ и котельные предприятий города. Наблюдается пропорциональная зависимость роста содержаний основных породообразующих оксидов и элементов-примесей от увеличения в пробах содержания угольной пыли. Частицы угля в твердом осадке снега являются основными концентраторами токсичных и радиоактивных элементов.

Остается невыясненным вопрос о происхождении искусственных соединений амальгамы магния, селенида рубидия и молибдена, обнаруженных в твердом осадке снега на территории больничного комплекса. Детальное изучение минерального вещества в составе снега, в том числе с применением методов электронной микроскопии, позволит установить количественные параметрические характеристики твердофазных выпадений и более точно идентифицировать источники загрязнения на территории г. Благовещенск.

Работа выполнена по заданию Минобрнауки РФ по теме НИР № 01201262055: «Зонирование урбанизированных территорий по данным литохимической и снеговой съемок (на примере г. Благовещенск Амурской области)».

Авторы глубоко признательны Л.И. Рогулиной, А.А. Карабцову и В.К. Карандашеву за помощь в выполнении аналитических работ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2010 г.». – М.: МПР РФ, 2011. – 571 с.
- 2. Кузьменко С.П. Государственная геологическая карта СССР масштаба 1:200000. Серия Амуро-Зейская. Лист М-52-X1V (Благовещенск). Объяснительная записка. М.: ВСЕГЕИ, 1983.
- Государственный доклад «Об охране окружающей среды и экологической ситуации в Амурской области за 2011 год». – Благовещенск: МПР Амурской обл., 2012. – 200 с.
- ГОСТ 17.1.5.05-85 Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков. М.: Изд-во стандартов, 1985. 26 с.
- 5. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Ценные элементы-примеси в углях. Екатеринбург: УРО РАН, 2006. 538 с.

Поступила 26.09.2013 г.

UDC 551.578.4; (502.7)

MINERAL AND GEOCHEMICAL COMPOSITION OF DUST AEROSOLS IN SNOW COVER OF BLAGOVESCHENSK CITY (AMUR REGION)

Dmitry V. Yusupov,

Cand. Sc., Tomsk Polytechnic University, Russia, 634050, Tomsk, Lenin Avenue, 30. E-mail: yusupovd@mail.ru.

Vitaly A. Stepanov,

Dr. Sc., Research Geotechnological Center, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, Russia, 683002, Petropavlovsk-Kamchatskii, Severo-Vostochnoe shosse, 30. E-mail: vitstepanov@yandex.ru.

Natalya V. Trutneva,

Resources Management Agency Far East regional center of the state monitoring of a condition of a subsoil, Blagoveshchensk. E-mail: trutnevanv@mail.ru.

Artem A. Mogilev,

Amur State University, Russia, Blagoveshchensk, 675027, Ignatyevskoe shosse, 21. E-mail: mogilev-ilin@mail.ru.

The urgency of the discussed issue is caused by the fact that Blagoveshchensk (Amur region) is referred to the cities of the Russian Federation with the highest level of atmospheric air pollution in 2010.

The main aim of the study is to investigate mineral and geochemical composition of solid precipitation accumulated in snow cover of Blagoveshchensk city.

The methods used in the study: microscopic, X-ray analysis, atomic-emission analyses and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP) were used to study the samples.

The results: In winter in urbanized territory of the city an average fall of abnormal quantity daily of dust and chemical elements is very high. The authors have determined the natural (quartz, albite, anorthite, microcline and others) and technogenic (soot, amalgam magnesium, rubidium molybdenum selenide and others) phases of genesis. The coal particles of snow are the main concentrators of toxic and radioactive elements.

Key words:

Dust-aerosols, snow cover, mineral composition, microscopic, roentgenographic, atomic-emission analyses and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP) analyses, toxic and radioactive elements.

REFERENCES

- Gosudarstvenny doklad «O sostoyanii i okhrane okruzhayushchey sredy Rossiyskoy Federatsii v 2010» [The state report on the state and protection of the environment in the Russian Federeation in 2010]. Moscow, Ministerstvo prirodnykh resursov i ekologii RF, 2011. 571 p.
- Kuzmenko S.P. Gosudarstvennaya geologicheskaya karta SSSR masshtaba 1:200000. Seriya Amuro-Zeskaya. List M-52-X1V (Blagoveshchensk) [State geological USSR card of scale 1:200000. Series Amuro-Zeysky. Sheet M-52-X1V (Blagoveshchensk)]. Moscow, VSEGEI Publ., 1983.
- 3. Gosudarstvennyi doklad «Ob okhrane okruzhayushchei sredy i ekologicheskoy situatsii v Amurskoi oblasti za 2011 god» [The state report on environmental protection and ecological situation in Amur region for 2011]. Blagoveshchensk, MNR Amurskoi obl., 2012. 200 p.
- GOST 17.1.5.05-85. Obshchie trebovaniya k vyboru prob poverkhnostnykh i morskirh vod, lda i atmosfernykh osadkov [General requirements to sampling of surface and sea water, ice and atmospheric precipitation]. Moscow, Standartinform Publ., 1985. 26 p.
- Yudovich Ya.E, Ketris M.P. Tsennye elementy-primesi v uglyakh [Valuable accompanying elements in coals]. Ekaterinburg, URB RAS, 2006. 538 p.