

УДК 613.15:621.7.016.623

Т.Т. Горбачева¹, А.Г. Касиков², Ю.Н. Нерадовский³, Т.А. Черепанова¹**ВЫЯВЛЕНИЕ ИСТОЧНИКА И СОСТАВА ПЫЛЕВЫХ ОСАЖДЕНИЙ ПРИ ОЦЕНКЕ КАЧЕСТВА ВОЗДУХА**¹ФГБУН Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, мкр. Академгородок, д. 14а, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия, 184209²ФГБУН Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева КНЦ РАН, мкр. Академгородок, д. 52а, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия, 184209³ФГБУН Геологический институт КНЦ РАН, ул. Ферсмана, д. 14, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия, 184209

Проведена идентификация источника пылевых осадений в снеговом покрове на стационарных мониторинговых площадках вблизи крупнейшего в Европе медно-никелевого комбината АО «Кольская ГМК». В ретроспективном анализе показано, что существенное снижение аэротехногенной нагрузки способствовало исчезновению техногенной фазы выбросов комбината в составе пыли, но выявило влияние ближайшей ТЭЦ, работающей на мазуте.

Ключевые слова: медно-никелевый комбинат, эмиссия, пылевые осадения, снеговой покров, ТЭЦ, мазут, эродированные почвы.

T.T. Gorbacheva¹, A.G. Kasikov², Yu.N. Neradovskiy³, T.A. Cherepanova¹. **Revealing source and contents of dust deposits in air quality evaluation**

¹Institute of the North industrial ecological problems of the Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences (INEP KSC RAS), 14a, mkr. Akademgorodok, Apatity, Murmanskaya obl., Russia, 184209

²The I.V. Tananaev Institute of chemistry and technology of rare elements and mineral raw materials of the Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences (ICTREMRM KSC RAS), 52a, mkr. Akademgorodok, Apatity, Murmanskaya obl., Russia, 184209

³Geological Institute of the Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences, 14, ul. Fersmana, Apatity, Murmanskaya obl., Russia, 184209

Identification covered a source of dust deposits in snow on stationary monitoring sites near the largest in Europe copper-nickel enterprise «Kolskaya GМК». Retrospective analysis demonstrated that considerable decrease in aerotechnogenic load resulted in disappeared technogenic phase of the dust releases, but revealed influence of neighbouring heating power station using fuel oil.

Key words: copper-nickel enterprise, emission, dust deposits, snow cover, heating power station, fuel oil, eroded soils.

Современный успех в развитии медицинской техники и особенно диагностического оборудования позволяет достоверно выделять наиболее значимые факторы окружающей среды, приводящие к летальным исходам. В обзорной работе [17] показано: в мире около 3,4 млн смертельных случаев в год обусловлено загрязнением воздуха взвешенными пылевыми частицами. В настоящее время ВОЗ установлены отдельные гигиенические нормативы присутствия в воздухе как грубодисперсных (PM₁₀; <10 мкм), так и тонкодисперсных (PM_{2,5}; <2,5 мкм) частиц.

В Мурманской области накоплению и увеличению содержания загрязняющих веществ в атмосферном воздухе способствуют периоды неблагоприятных метеоусловий (НМУ) (приземные инверсии, штили, туманы, застой воздуха в сочетании с неблагоприятными направлениями ветров). Приоритетными загрязнителями атмосферного воздуха являются диоксид серы, взвешенные вещества, оксид углерода, диоксид азота, формальдегид, фенол, бенз(а)пирен [4]. Взвешенные

пылевые частицы могут иметь как терригенное, так и техногенное происхождение, и, как правило, имеют многокомпонентный состав, включающий в себя и биологический материал [12]. Причиной присутствия в воздухе пыли терригенного происхождения является ветровая эрозия (абразия и дефляция), лесные пожары и вулканическая активность, а техногенного — функционирование промышленных предприятий и стационарных энергетических источников. Для идентификации источников происхождения пылевых частиц широко применяется минералогический анализ осадений на фильтре [9, 10, 16, 18, 19]. Определено, что основную часть твердого осадка снега на урбанизированной территории составляют частицы угля, кристаллы кварца и полевого шпата (менее 0,1 мм), а в отдельных пробах обнаружены слюда, гидрогетит, кальцит, в знаковых количествах — амфиболы и пироксены [10]. Анализ нерастворимых аэрозолей Белого моря и Арктики в целом показывает, что главным минералом в их составе является кварц, уверенно

идентифицируются полевые шпаты, иллит, каолинит и хлорит, диатомовые водоросли, а также пористые углеродные частицы, часто называемые «сферами сгорания» [9]. Минералогический анализ был применен ранее для идентификации состава пылевых осадков в дождевых осадках в зоне влияния отвалов вскрышных пород ОАО «Олкон» (добыча железной руды) [8]. Результаты исследования показали наличие в пылевых осадках кварца, полевого шпата, биотита, роговой обманки при абсолютном доминировании кварца и полевого шпата (до 99,5%).

В соответствии с многолетними климатическими данными максимальное количество дней с НМУ на территории Мурманской области приходится на холодное время года: январь, февраль, март, ноябрь, декабрь [4], когда велика роль снежного покрова как депонирующей среды при оценке качества воздуха. Минералогический анализ осадков на фильтре в отношении снеговых вод получил название «Fingerprint» [13]. Упомянутая работа посвящена идентификации источников происхождения пылевых частиц в снеге в зоне влияния крупнейшего в Европе медно-никелевого комбината «Североникель» (ныне площадка Мончегорск КГМК ОАО «Норильский никель»). Исследования проводились в непосредственной близости от комбината в период высокой аэротехногенной нагрузки со стороны действующего производства. В составе пылевых осадков в те годы преобладали частицы аэротехногенного происхождения (сульфиды Cu, Ni и Fe, хлориды Cu, примеси соединений элементов платиновой группы многокомпонентного состава). В пробах отмечалось высокое содержание минералов терригенного происхождения (амфиболов, плагиоклазов, полевого шпатов), в том числе во взаимосвязи с компонентами выбросов комбината. Размер частиц варьировал от нескольких до 100 микрон. В 1998 г. на комбинате была прекращена работа цеха плавки медно-никелевой руды и металлосодержащих оборотных материалов, являвшегося основным источником поступления сернистого газа и металлосодержащей пыли в атмосферу. Это способствовало снижению выбросов основных поллютантов по площадке Мончегорск за период 1990–2009 гг.: SO₂ (тыс.т) — с 232,5 до 33,5 (в 6,9 раза); Cu (т/год) — с 1813 до 439,3 (в 4 раза); Ni (т/год) — с 2712 до 387 (в 7 раз) (<http://www.kolagmk.ru/ecology/monitoring>). Однако взвешенные вещества наряду с формальдегидом и бенз(а)пиреном по-прежнему остаются приоритетными загрязнителями воздуха г. Мончегорска [4]. В соответствии с индексом опасности (≥ 4), рассчитанным на основе фактических среднегодовых концентраций загрязняющих веществ (мг/м³), наиболее уязвимыми органами и системами жителей г. Мончегорска признаются органы дыхания и иммунная система [4]. А это означает, что проблема загрязнения воздуха и выявления источников эмиссии загрязняющих веществ и по настоящее время остается актуальной.

Цель работы — выявление источника происхождения пылевых осадков в снеговом покрове после существенного снижения аэротехногенной нагрузки со стороны медно-никелевого комбината (пл. Мончегорск). Особый интерес представлял тот факт, что в непосредственной близости к комбинату расположена Мончегорская ТЭЦ, работающая на мазуте. Кроме того, территория техногенной пустоши представляет собой открытую местность, полностью или почти полностью (>90% площади) лишенную растительности вследствие воздействия аэротехногенной нагрузки и сопутствующих ей вырубок леса или пожаров [15]. Это территории с полностью разрушенными экосистемами, характеризующиеся эродированными почвами, ветровая эрозия которых в начальный период снегонакопления может вносить свой вклад в состав пылевых осадков.

Материалы и методики. Исследования снежного покрова проводили на стационарных мониторинговых площадках сети ИППЭС в 3 и 10 км от комбината. Координаты точек отбора проб 67°56'35,2"N; 32°49'44,1"E (техногенная пустошь) и 67°49'16"N; 32°46'030"E (техногенное сосновое редколесье). Снегосъемка (отбор снеговых кернов) проводилась в 2014 г. в период максимального снегонакопления (начало апреля). Пробоотборник представлял собой трубу из оргстекла диаметром 11 см. Отбор проб на каждой площадке проводился трехкратно на всю глубину снежного покрова. После оттаивания проб и доведения их температуры до температуры лабораторного помещения с определением pH формировалась смешанная проба, которая затем фильтровалась через бумажный фильтр «синяя лента» (диаметр пор 1–2,5 мкм) для отделения пылевых частиц. Бумажный фильтр был предварительно доведен до постоянной массы для дальнейшего определения содержания взвешенных частиц в снеге. После доведения фильтра с осадком до постоянной массы он был передан на минералогический анализ.

Минеральный состав твердых частиц пыли изучался в отраженном свете на микроскопах Ultrahot-3 (Orton) и ПОЛАМ Р-312 (ЛОМО), увеличение до 1500 \times , разрешение до 0,2 мкм. Для этого порошки запечатывались в цемент на основе эпоксидной смолы и приполюровывались. Диагностика минералов основана на применении оптических и других физических свойств, сопоставлении с эталонными минералами.

Дополнительно был проведен валовой анализ осадков на фильтре (количественный — C и S, спектральный полуколичественный — Al, Fe, Mn, Pb, Si, Fe, V, Ti, Cu, Ni, Co, Cr, Ag). Валовой химический состав (%) осадков на фильтре сопоставлялся со средним содержанием элементов в наружных слоях почвы (по А.П. Виноградову) [7], а также с результатами валового химического анализа проб, отобранных из подстильного и иллювиального горизонтов почв на тех площадках, где проводилась снегосъемка.

Результаты и обсуждение. Результаты валового химического анализа проб представлены в табл.

Содержание взвешенных пылевых частиц ($>2,5$ мкм) в снеговом покрове было значительно выше в пробах, отобранных в техногенном редколесье, чем на техногенной пустоши (147 мг/л против 1,6 мг/л). Известно, что максимальное накопление компонентов пылевых выбросов должно происходить на точках, ближайших к источнику выбросов. Однако исчезновение на пустошах растительного покрова приводит к существенному изменению микроклимата на деградированных участках, в частности, к изменению скорости ветра и температуры. Скорость ветра на техногенных пустошах в районе Мончегорска в 2–3 раза выше, чем в ненарушенной лесной зоне [14]. Более высокая ветровая нагрузка приводит к снижению толщины снегового покрова. По имеющимся данным, его толщина на техногенных пустошах вблизи Мончегорска составляет в среднем 1/3 величины, отмечаемой на незагрязненной территории [15]. Многолетние мониторин-

говые данные, полученные на фоновых территориях, свидетельствуют о средней величине количества осадков за период снегонакопления в пределах 200–250 мм ($\text{л}/\text{м}^2$) в год. В свою очередь, «водосодержание» снегового керна, отобранного на техногенных пустошах, может быть как ниже 100, так и выше 400 $\text{л}/\text{м}^2$, что связано с неоднородностью орографии территории пробоотбора и различиями в ветровой нагрузке в период снегонакопления (эффектом переметания снега в понижения). С этим же эффектом связана весьма высокая вариабельность объема талых снеговых вод в один и тот же период отбора и, вероятно, перенос взвесей, который отмечен в данном исследовании.

В составе пылевых частиц снегового покрова на техногенной пустоши отмечено присутствие исключительно углеродистых частиц при практически полном отсутствии минеральной фазы (рис. а).

Состав пыли в пробах, отобранных в техногенном редколесье, существенно разнообразнее: помимо углеродистых частиц отмечено присутствие гематита,

Таблица

Валовое содержание элементов, %, в осадке на фильтре, почвах территории снегоотбора и в наружных слоях почвы

Элемент	Содержание в осадке, %	Среднее содержание в наружных слоях почвы, % (по А.П. Виноградову)	Валовое содержание в почвенных горизонтах, %	
			Ао (органогенный)	В (иллювиальный)
C	17,6	0,023	21,0–23,9	1,4
S	0,63	0,047	0,085	0,192
Mn	0,03	0,1	0,04–0,06	0,1
Pb	0,01 или менее	0,0016	0,001	0,0005
Mg	1,0	1,87	1,39	2,39
Si	более 3	29	9,97	24,09
Fe	более 1	4,65	4,93–6,02	9,92–12,04
Al	более 3	8,05	2,62	8,2
V	0,03	0,009	0,0005	0,003
Ti	0,02	0,45	0,02	0,08
Cu	0,1	0,0047	0,06–0,15	0,006
Ni	0,9	0,0058	0,13–0,28	0,01
Co	0,03	0,0018	0,005–0,01	0,003
Cr	0,02	0,0083	0,007–0,01	0,02–0,03
Ag	0,0001	0,000007	0,0001–0,00016	$< 0,0001$

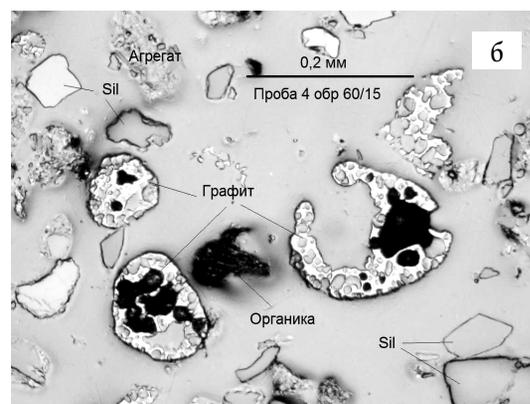
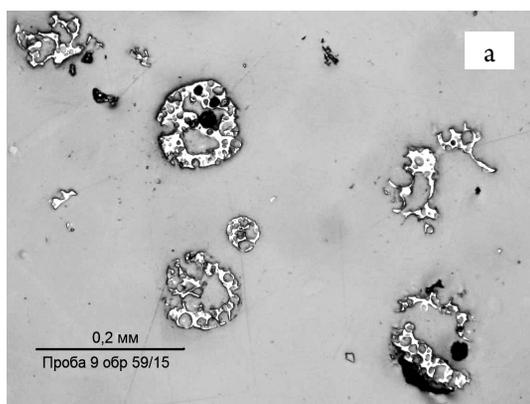


Рис.: а — пористые углеродные частицы в пылевых осадках на техногенной пустоши; **б** — состав пылевых осадков в снеговом покрове техногенного редколесья

титаномагнетита, ильменита, титанита, сульфидов, силикатов (рис., б). Гематит — широко распространенный минерал железа состава Fe_2O_3 , одна из главнейших железных руд. Ильменит — обычный акцессорный минерал основных и щелочных магматических пород. Месторождения титаномагнетита (в основном магматические) связаны с ультраосновными, основными и щелочными горными породами. Титанит (сфен) — распространенный акцессорный минерал в различных типах изверженных и метаморфических пород. Все перечисленные минералы являются также составными частями минеральной фазы почв.

В составе твердой фазы снеговых кернов не выявлено наличия частиц техногенного происхождения, относящихся к медно-никелевому производству. Известно, что в выбросах металлургических производств основная масса металлов содержится в так называемых возгонах, образующихся при конденсации пылегазового выброса на частицах субмикронных размеров [3]. Закрытие цеха плавки и модернизация производства способствовали снижению до минимума пылевых выбросов. Данные ежегодного мониторинга показывают, что уровень загрязнения снегового покрова в локальной зоне пл. Мончегорск остается весьма высоким и по настоящее время, но обусловлен он, очевидно, переносом водорастворимой фракции. В работе [5] показано, что тонкие конвертерные пыли медного производства содержат более 99% водорастворимой меди.

Количественная оценка обогащения частиц тем или иным элементом в воздухе обычно проводится по отношению к почвенному аэрозолю [2]. Расчет ведется относительно реперного элемента (Al или Fe в случае континентальных аэрозолей и Na в случае морских аэрозолей). В качестве реперного элемента было выбрано железо, а в расчетах коэффициента обогащения использованы данные по максимальным величинам валового содержания того или иного элемента в почвах на исследуемой территории и в пылевых выбросах (см. табл.).

В публикациях по материалам исследований источников пылевых выбросов на территории РФ и эффективности работы ТЭЦ на жидком топливе уделяется мало внимания. Отмечено, что летучая зола нефтепродуктов характеризуется большим количеством элементов с высокими коэффициентами обогащения по сравнению с летучей золой углей: для Co, Ni, V и Mo в диапазоне 100–1000, для Zn, Cr, Cd, Pb, Cu, As, Se и Sb — от 10 до 100 [6]. На степень обогащения аэрозольных выбросов существенное влияние оказывает форма нахождения элементов в исходном топливе. В нефти металлы находятся в виде органических соединений (металпорфиновых хелатов, комплексов тетраденантных лигандов, солей карбоновых кислот) [6]. Эти компоненты полностью разрушаются при горении, происходит переход в газообразное состояние соединений, нелетучих при низких температурах, с их последующей конденсацией на поверхности твердых частиц. Наиболее подробный обзор влияния пылевых

выбросов таких ТЭЦ на окружающую среду представлен в работе [11]. Показано, что летучая зола ТЭЦ, работающих на мазуте, представляет собой углеродистую матрицу с высокой вариабельностью содержания V, Ni, Zn, Cr, Cu и Pb и абсолютным доминированием V в составе $Mg_3V_2O_8$. В зависимости от эффективности сгорания топлива размер пылевых частиц может варьировать от 0.2–90 до 90–300 мкм с обогащением грубодисперсной фракции углеродистыми частицами. В снеговом покрове в локальной зоне ТЭЦ–5 (Новосибирск), работающей на мазуте, помимо перечисленных выше элементов, обнаружены также Br, Se, Mo, U, Nb, Th, I, Sr на уровне, значительно превышающем фоновый [1]. Результаты биотестирования свидетельствуют о высокой токсичности выбросов рассматриваемой ТЭЦ [11]. В упомянутой работе подчеркивается также высокая способность пылевых выбросов ТЭЦ к выщелачиванию и необходимость применения геополимеров для исключения попадания высокотоксичных веществ в окружающую среду.

Выводы. 1. По всем определяемым элементам отмечалось существенное обогащение пылевых частиц в снеговом покрове по сравнению с соответствующим содержанием в почвах. 2. Коэффициент обогащения составил: C — 4; S — 45; Mn — 3; Pb — 50; Mg — 4; Si — 2; Al — 7; V — 361; Ti — 6; Cu — 4; Ni — 19; Co — 18; Cr — 12; Ag — 4. Указанные данные позволяют утверждать, что пыление эродированных поверхностей почвы не может являться значимым источником соединений определяемых элементов в исследуемой локальной зоне. В этом случае наиболее вероятным источником может являться ближайшая ТЭЦ, работающая на мазуте. 3. Полученные результаты указывают на необходимость ужесточения контроля за выбросами региональных объектов топливно-энергетического комплекса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ (см. REFERENCES стр. 11–19)

1. Бортникова С.Б., Рапута В.Ф., Девятова А.Ю., Юдахин Ф.Н. // Геология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокринология. — 2009. — № 6. — С. 515–525.
2. Бримблжумб П. Состав и химия атмосферы. — М.: Мир, 1988. — 351 с.
3. Газоочистные аппараты и установки в металлургическом производстве / Старк С.Б. — М.: Металлургия, 1990. — 400 с.
4. Доклад по охране окружающей среды и рациональному использованию природных ресурсов Мурманской обл. в 2014 г. 2015. URL: <http://mpr.gov-murman.ru/activities/00.condition/>.
5. Касиков А.Г., Арешина Н.С., Мальц И.Э. Гидрометаллургическая переработка тонких пылей медного производства ОАО «Кольская ГМК» // Хим. технология. — 2010. — №11. — С. 110–117.
6. Рассеянные элементы в бореальных лесах / В.В. Иванов, Н.В. Лукина, В.С. Базель и др.; отв. ред. А.С. Исаев — М.: Наука, 2004. — 616 с.
7. Справочник по геохимии / Г.В. Войткевич, А.В. Кокин, А.Е. Мирошников и др. — М.: Недра, 1990. — 480с.

8. Черепанова Т.А., Горбачева Т.Т., Мазухина С.И. // Актуальные проблемы экологии: материалы X междунар. науч.-практ. конф. (Гродно, 1–3 окт. 2014 г.). В 2 ч. Ч. 2 / ГрГУ им. Я. Купалы [и др.]; редкол.: В.Н. Бурдъ (гл. ред.), О.В. Янчуревич, А.В. Рыжая. — Гродно: ГрГУ, 2014. — С. 69–70.

9. Шевченко В.П., Лисицын А.П., Штайн Р. (Stein R.) и др. // Проблемы Арктики и Антарктики. Результаты исследований высокоширотной Арктики в преддверии Международного полярного года. — СПб: ААНИИ, 2007. — № 75. — С. 106–118.

10. Юсупов Д.В., Степанов В.А., Трутнева Н.В., Могилев А.А. // Изв. Томского политех. ун-та. — 2014. — Т. 324. № 1. — С. 184–189.

REFERENCES

1. Bortnikova S.B., Raputa V.F., Devyatova A.Yu., Yudakhin F.N. // Geologiya. Inzhenernaya geologiya. Gidrogeologiya. Geokrinologiya. — 2009. — 6. — P. 515–525 (in Russian).

2. Brimblekumb P. Contents and chemistry of atmosphere. — Moscow: Mir, 1988. — 351 p. (in Russian).

3. Stark S.B. Gas-cleaning devices and units in metallurgy. — Moscow: Metallurgia, 1990. — 400 p. (in Russian).

4. Report on environment protection and rational use of natural resources in Murmansk region in 2014. 2015 <http://mpr.gov-murman.ru/activities/00.condition/> (in Russian).

5. Kasikov A.G., Areshina N.S., Mal'ts I.E. Hydrometallurgic processing of fine dusts in copper production of ОАО «Kol'skaya GMK» // Khimicheskaya tekhnologiya. — 2010. — 11. — P. 110–117 (in Russian).

6. A.S. Isaev, ed. / V.V. Nikonov, N.V. Lukina, V.S. Bazel', et al. Dispersed elements in boreal forests. — Moscow: Nauka, 2004. — 616 p. (in Russian).

7. Voytkovich G.V., Kokin A.V., Miroshnikov A.E., et al. Reference book in geochemistry. — Moscow: Nedra, 1990. — 480 p. (in Russian).

8. Cherepanova T.A., Gorbacheva T.T., Mazukhina S.I. Topical problems of ecology. In: V.N. Burd', O.V. Yanchurevich, A.V. Ryzhaya, eds. Materials of X international scientific and practical conference (Grodno, 1–3 October 2014). Part 2. — Grodno: GrGU, 2014. — P. 69–70 (in Russian).

9. Shevchenko V.P., Lisitsyn A.P., Shtayn R., et al. Problems of Arctic and Antarctic. Results of studies of high-latitude Arctic before International Polar year. — SPb: AANII, 2007. — 75. — P. 106–118 (in Russian).

10. Yusupov D.V., Stepanov V.A., Trutneva N.V., Mogilev A.A. // Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. — 2014. — Vol. 324. — 1. — P. 184–189 (in Russian).

11. Al-Degs Y.S., Ghirir A., Khoury H. et al. // Fuel Processing Technology. 2014. №.123. — P. 41–46.

12. Formenti P.L., Schuetz L., Balkanski Y. et al. // Atmospheric Chemistry and Physics. — 2010. — №10. — P. 31187–31251.

13. Gregurek D., Reimann C., Stumpfl E.F. // The Science of the Total Environment. — 1998. — №221. — P. 189–200.

14. Kozlov M.V. // Can J Forest Res. — 2001. — №31. — P. 1684–1690.

15. Kozlov M.V., Zvereva E.L. // Rev. Environ. Sci. Biotechnol. — 2007. — № 6. — P. 231–259.

16. Li Z., Zhao S., Edwards R. et al. // Atmos. Res. — 2011. — №99 (1). — P. 57–66.

17. Lim S. S. et al. // The Lancet. — 2012. — №380 (9859). — P. 2224–2260.

18. Slezakova K., Pires J.C.M., Pereira M.C. et al. // Journal of Atmospheric Chemistry. — 2008. — №60. — P. 221–236.

19. Srivastava A., Jain V., Srivastava A. // Environmental Monitoring and Assessment. — 2009. — №150. — P. 405–416.

Поступила 18.09.2015

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Горбачева Тамара Тимофеевна (Gorbacheva T.T.),

вед. науч. сотр. Ин-та проблем пром. экологии Севера Кольского научного центра РАН, канд. биол. наук. E-mail: gorbacheva@inep.ksc.ru

Касиков Александр Георгиевич (Kasikov A.G.),

зав. сект. гидрометаллургии кобальта, никеля и благородных металлов Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, канд. хим. наук, чл.-кор. МАНЭБ. E-mail: kasikov@chemy.kolasc.net.ru.

Нерадовский Юрий Николаевич (Neradovskiy Yu.N.),

вед. науч. сотр. Геологического ин-та Кольского научного центра РАН, канд. г-м. наук. E-mail: nerad@geoksc.apatity.ru.

Черепанова Татьяна Алексеевна (Cherepanova T.A.),

и.о. мл. науч. сотр. Ин-та проблем пром. экологии Севера Кольского научного центра РАН. E-mail: mamahoma@inbox.ru.