

УДК 550.42:551.578.4

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОБАХ СНЕГА ВОКРУГ СЕВЕРОДВИНСКОГО ПРОМЫШЛЕННОГО РАЙОНА

Яковлев Е.Ю., Зыкова Е.Н., Зыков С.Б., Очеретенко А.А.

*Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики
им. академика Н.П. Лаврова РАН, Архангельск, e-mail: abs2417@yandex.ru*

В статье представлены результаты работ, проведенных в 2019 г. по отбору проб снега вокруг Северодвинского промышленного района. Целью данной работы было провести комплексный анализ наличия тяжелых металлов в снежном покрове в их нерастворимой форме. Кроме того, была поставлена задача оценить водородный показатель, проводимость и минерализацию талой воды. Дополнительной задачей являлось измерить общую альфа-активность проб снега и оценить активность изотопов урана в объединенной пробе со всех участков. В результате обработки проб снега и анализа результатов обнаружены повышенные содержания таких элементов, как Mn и Pb, в пробах находящихся в непосредственной близости от промышленной зоны. Максимальные суммарные значения тяжелых металлов в нерастворимой форме, включая Ti и Fe, достигали в отдельных местах более 43 мг/кг. Напротив, были выявлены участки с достаточно благоприятной обстановкой, где значения большинства исследуемых элементов незначительны и приближаются к фоновым. Физико-химические показатели в основном коррелируют с высокими содержаниями тяжелых металлов. Полученные толстослойные образцы для определения общей альфа-активности в пробах показывают, что с повышением общего количественного содержания определяемых элементов увеличивается и значение общей альфа-активности снега. Объединенная проба всех отобранных талых снежных вод на изотопы урана показала низкое значение в 0,00025 до Бк/л ($^{234}\text{U} + ^{238}\text{U}$), что соответствует средним значениям для этой территории. Несмотря на незначительно повышенные концентрации некоторых тяжелых металлов рядом с промышленной зоной, на расстоянии 7–10 км снежный покров является относительно чистым, особенно в местах на юго-западе от района, благодаря направлению преобладающих ветров.

Ключевые слова: экология, тяжелые металлы, промышленный район, альфа-спектрометрия, радиохимия

SPATIAL DISTRIBUTION OF HEAVY METALS IN SNOW SAMPLES AROUND THE SEVERODVINSK INDUSTRIAL AREA

Yakovlev E.Yu., Zykova E.N., Zykov S.B., Ocheretenko A.A.

*Federal Centre for Integrated Arctic Research named after N.P. Laverov RAS, Archangelsk,
e-mail: abs2417@yandex.ru*

The article presents the results of work carried out in 2019 on snow sampling around the Severodvinsk industrial region. The aim of this work was to conduct a comprehensive analysis of the presence of heavy metals in the snow cover in their insoluble form. In addition, the task was to assess the hydrogen index, conductivity and mineralization of the melt water. An additional task was to measure the total alpha activity of snow samples and evaluate the activity of uranium isotopes in the combined sample from all sites. As a result of processing snow samples and analyzing the results, elevated contents of elements such as Mn and Pb in samples located in the immediate vicinity of the industrial zone were found. The maximum total values of heavy metals in insoluble form, including Ti and Fe, reached in some places more than 43 mg/kg. On the contrary, areas with a rather favorable environment were identified where the values of most of the elements studied are insignificant and approach the background. Physicochemical parameters mainly correlate with high levels of heavy metals. The obtained thick-layer samples for determining the total alpha activity in the samples show that with an increase in the total quantitative content of the elements being determined, the value of the total alpha activity of the snow also increases. The combined sample of all melt snow water taken for uranium isotopes showed a low value of 0.00025 to Bq/l ($^{234}\text{U} + ^{238}\text{U}$), which corresponds to the average values for this territory. Despite slightly elevated concentrations of some heavy metals near the industrial zone, at a distance of 7-10 km, snow cover is relatively clean, especially in places southwest of the region due to the direction of the prevailing winds.

Keywords: ecology, heavy metals, industrial area, alpha spectrometry, radiochemistry

Загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами и меры по его предотвращению являются неотъемлемой частью сегодняшнего мира. В г. Северодвинске Архангельской области располагается крупный техногенный объект – Северодвинский промышленный район. Данный район

расположен на берегу Белого моря в северо-западной части Архангельской области. Его образование в конце 1930-х гг. было связано с планами советского правительства по строительству на этой территории крупнейшего в Евразии предприятия судостроения. Деятельность

столь большого промышленного центра оказывает заметное влияние на окружающую среду. Основными составляющими комплекса являются предприятия металлургии, машиностроения, химии и энергетическая составляющая в виде электростанций, работающих на каменном угле и газе. Обращает на себя внимание и наличие в акватории комплекса судов с ядерными энергетическими установками. Все перечисленные факторы требуют качественного и продолжительного мониторинга окружающей среды вокруг Северодвинского промышленного района. Одним из объектов мониторинга, наряду с почвами, природными водами, донными отложениями, аэрозолями и растительностью являются осадки. В частности, снег очень удобен для мониторинга выпадений в период, когда отсутствует пыль, и позволяет определить в неизменном виде выбросы предприятий.

Цель исследования: отобрать пробы снега в непосредственной близости и на удалении 5–10 км от такого крупного промышленного района, как Северодвинский, и провести комплексный анализ наличия тяжелых металлов в снежном покрове, в частности их нерастворимой формы. Была поставлена задача определить валовую концентрацию тяжелых металлов Ti и Fe, сравнить повышенные концентрации исследуемых элементов с их содержаниями на фоновых участках, поскольку данный аспект имеет важное значение и исследовался многими учеными [1, 2]. Кроме того преследовалась цель оценить такие физико-химические параметры, как водородный показатель, проводимость, окислительно-восстановительный потенциал и минерализацию талых проб снега, так как эти величины характеризуют свойства поллютантов [3]. Дополнительной задачей было определить общую альфа-активность проб снега при помощи радиометра с предварительной подготовкой толстослойных образцов и оценить активность изотопов урана в объединенной пробе из всех участков.

Материалы и методы исследования

Отбор проб снега проводился в середине марта 2019 г. в период наибольшего влагозапаса, чтобы отобрать наиболее представительные пробы. Мощность снежного покрова в лесу варьировала от 60 до 75 см. Всего было отобрано 14 проб снега, 13 из которых находились

вокруг Северодвинского промышленного района (рис. 1). Одна проба С-95 была отобрана как фоновая на значительном удалении от промышленных объектов и находилась на территории Беломоро-Кулойского плато.

Отбор проб снега производился в новые пластиковые ведра с герметичной крышкой при помощи полипропиленового совка во избежание загрязнения металлами. Пробы были отобраны на глубину всего профиля до почвы. Все пробы были отобраны в лесу с таким расчетом, чтобы до близлежащей дороги расстояние составляло не менее 100 м. В лаборатории снег растапливали в емкостях, в которых он был отобран, при температуре от 18 до 23 °С. Сразу после этого в талой воде методом прямой потенциометрии измерялась минерализация, проводимость с помощью кондуктометра «Mettler Toledo FiveGo F3» и водородный показатель (рН) при помощи «HannaInstruments 9124». После этого пробы фильтровались через предварительно взвешенный и высушенный в сушильном шкафу фильтр «синяя лента» диаметром 90 мм на воронке Бюхнера. Далее фильтр с осадком высушивался в сушильном шкафу при 105 °С и после этого помещался в эксикатор для стабилизации массы. Затем фильтр взвешивали и вычисляли массу осадка. Анализ проб проводился в ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова с использованием метода ИСП-МС (прибор «Auriga Elite» фирмы Bruker Daltonics, Inc). Абсолютная погрешность данного метода измерения составляла $\pm 0,005$ мг/кг.

Определение общей альфа-активности проб снега проводили на радиометре «Абелия». Методика включала в себя получение толстослойного образца на подложке 10 см² через выпаривание подкисленной HNO₃ талой воды с введением в получившийся осадок 50 % H₂SO₄. Полученный образец взвешивали и выдерживали в муфельной печи при температуре 400–500 °С до серого осадка, который переносили на подложку и измеряли на радиометре не ранее чем через 7 ч после приготовления. Значение общей удельной активности альфа-излучающих естественных радионуклидов в счетном образце в Бк/г проводили с учетом статистической составляющей неопределенности и погрешности измерений [4].

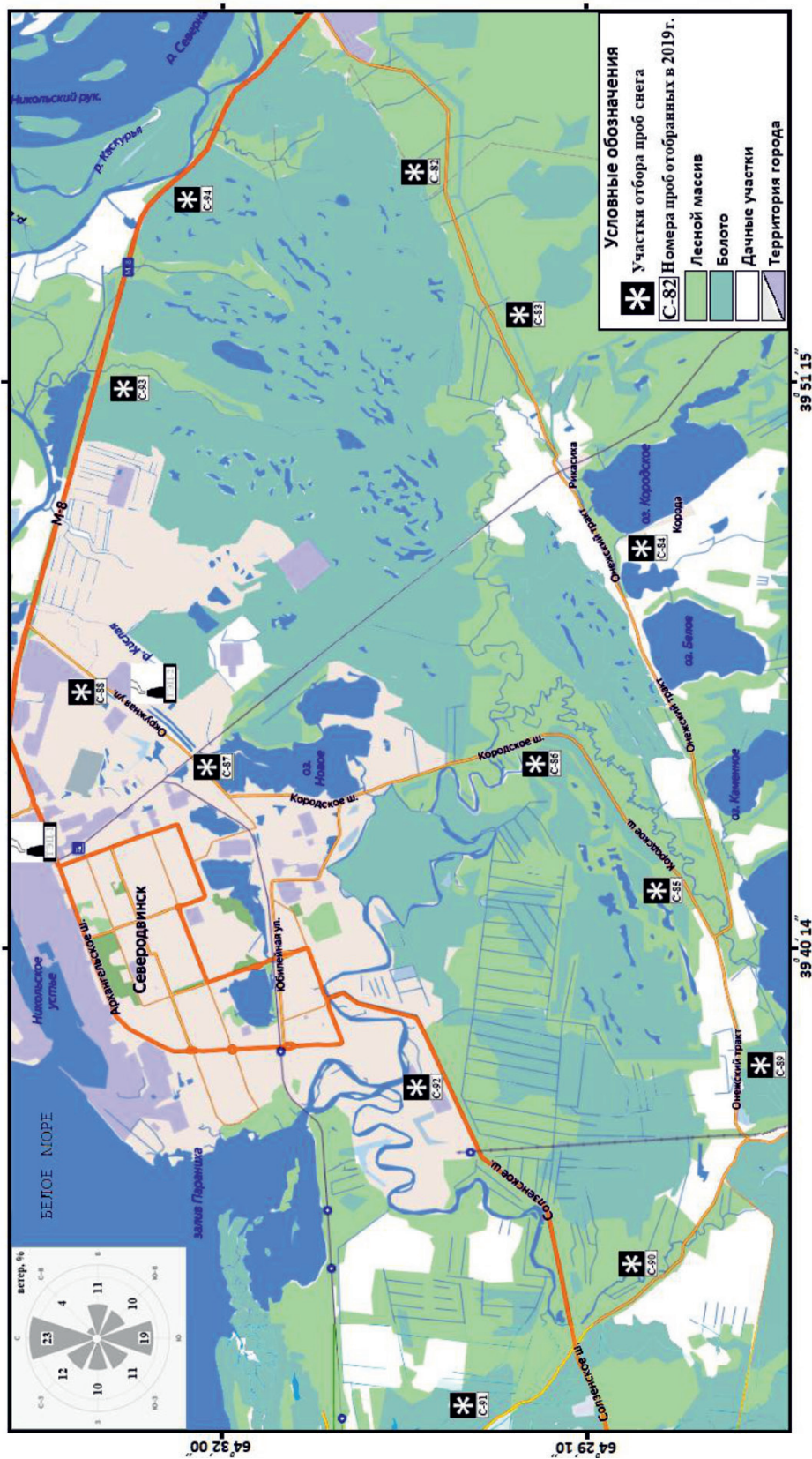


Рис. 1. Карта участков отбора проб снега вокруг Северодвинского промышленного района

Для альфа-спектрометрических измерений объединенной водной пробы была выбрана аттестованная радиохимическая методика подготовки проб для измерений объемной активности урана [5]. Концентрации подвижной формы изотопов урана в снеге очень малы и составляют от 2 до $4 \cdot 10^{-9}$ г/л. Для обеспечения необходимой точности требовалось не менее 100 л растаявшей воды, а все отобранные пробы были объемом от 9 до 12 л. По этой причине сухие остатки после радиометрии объединялись в один. Затем его переносили в стакан объемом 1 л с дистиллированной водой и подкисляли с добавлением радиоизотопного индикатора ^{232}U . Далее из раствора удаляли карбонаты с помощью кипячения, добавляли раствор хлорного железа ($50 \text{ мг железа в } 1 \text{ см}^3$) и осаждали гидроокиси аммиаком. Отфильтрованные гидроокиси растворяли на фильтре 7M HNO_3 и проводили экстракцию изотопов урана 30% трибутилфосфатом. Реэкстракцию проводили дистиллированной водой 3 раза по 1 мин. Полученный реэкстракт выпаривали, обрабатывали HNO_3 и заливали 2% раствором соды. Полученный электролит переносили в электролитическую ячейку и проводили электролиз на диск из нержавеющей стали. Полученный образец измеряли на альфа спектрометре «Мультирад-АС». Определение и расчет объемной активности проводили относительно введенного трассера ^{232}U в программе «Progress 5.10».

Результаты исследования и их обсуждение

Суммарные значения тяжелых металлов в точках отбора снега С-87 и С-88, находящихся в нескольких десятках метров от промышленных объектов варьируют в пределах от 0,259 до 0,312 мг/кг (рис. 2). Если к этим значениям добавить концентрации Ti и Fe, то суммарные показатели вырастут до 8,44 мг/кг для пробы С-88 и до 43,24 мг/кг для С-87. В удаленных от Северодвинского промышленного района пробах снега суммарные значения колеблются от 0,026 до 0,077 мг/кг (пробы С-89 и С-92 соответственно), что существенно ниже. С учетом Ti и Fe наименьшие суммарные значения имеет проба С-89 (0,037 мг/кг) и С-90 (0,058 мг/кг). Если посмотреть значения содержания отдельного элемента по всем точкам, то видны незначительные колебания. Только в пробах снега С-87 и С-88, которые ближе всего находятся к промышленным объектам, концентрации большинства элементов явно выше.

Проба, отобранная на значительном удалении от техногенных источников загрязнения, показывает, что некоторые точки вокруг изучаемого промышленного района имеют низкие концентрации исследуемых элементов и могут считаться фоновыми. Это также подтверждается низкими содержаниями тяжелых металлов и титана в растительности и почвах, полученных в этих точках ранее [6].

К сожалению, ГОСТа в России на наличие загрязнения в снеге не существует. Использование норм для поверхностных вод по отношению к растаявшему снегу не совсем корректно. По этой причине для правильного отражения загрязнения снежного покрова используется метод сравнения проб, отобранных вблизи промышленного района с пробами фоновых участков. Данное сравнение отражено в таблице.

Наиболее представительной по содержанию тяжелых металлов является проба С-87. На ее примере можно рассмотреть содержание конкретных элементов составляющих нерастворимую фазу (таблица). Анализируя состав и концентрацию измеренных химических элементов, можно сказать, что источником загрязнения здесь являются металлообработка, металлургия и энергетика. Из таблицы видно, что в целом ПДК не превышено ни в одной точке, за исключением С-87, где допустимый порог незначительно превышают марганец и свинец. Кроме того кадмий и мышьяк имеют в этом месте значения близкие к верхней границе рекомендуемых уровней для вод хозяйственно-питьевого водопользования. Следует также отметить большое осадконакопление за зимний период 2018–2019 г., что могло понизить содержания металлов в снеге. Если рассматривать разницу между концентрациями исследуемых элементов вблизи источника загрязнений и на удалении 10 км (проба С-89), то разница колеблется от 5,6 до 139 раз, что свидетельствует о загрязнении снега предприятиями Северодвинского промышленного района, несмотря на то, что пороги ПДК практически не превышены ни в одной точке, кроме С-87.

Параллельно проведенные исследования растворимой фазы данных проб показали, что концентрационные ряды во многом сходны. В связи с этим можно сказать, что вероятно исследованные тяжелые металлы выделяются из твердых частиц посредством растворения, выщелачивания и мигрируют далее по почвенному профилю, загрязняя окружающую среду.

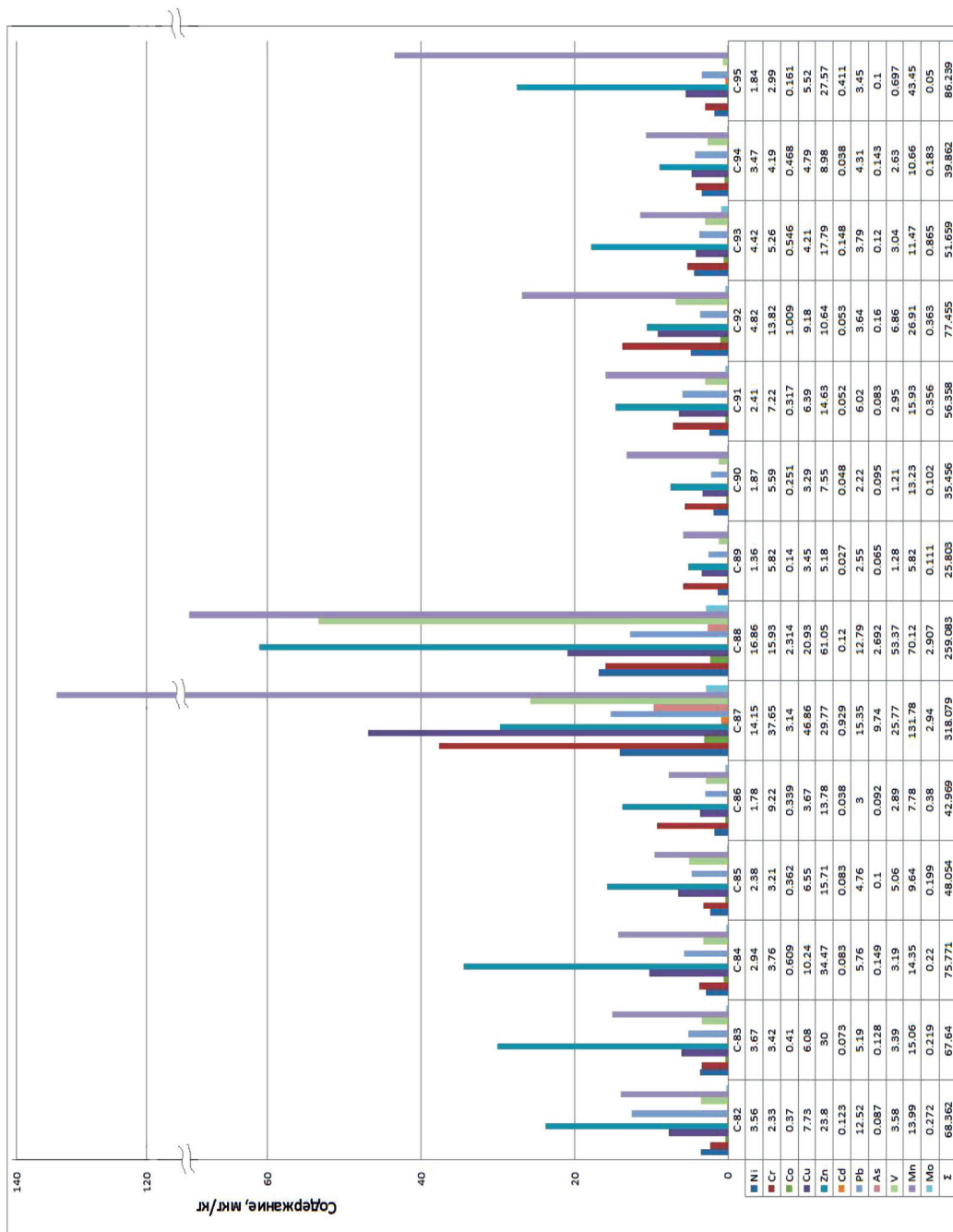


Рис. 2. Содержание Y, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Pb в точках отбора снега вокруг Северодвинского промышленного района, в фоновой точке C-95 и суммарные значения по точке отбора Σ, мкг/кг

Валовое содержание нерастворимой формы тяжелых металлов в пробе снега С-87 вокруг Северодвинского промышленного района, мкг/кг (март 2019 г.)

Элемент	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Cd	Pb
С-87	0,185	25,8	37,7	132	42739	3,14	14,2	46,9	29,8	9,74	2,94	0,93	15,4
С-89	0,018	1,28	5,82	5,82	0,324	0,14	1,36	3,45	5,18	0,07	0,11	0,03	2,55
С-87/С-89	10,3	20,2	6,3	22,6	13,2	21,4	14	13,4	5,6	139	26,7	33,3	5,8
ПДК в воде, мкг/л	100	100	50	100	1000	100	20	1000	1000	10	250	1	10
Класс опасности	3	3	2	3	4	2	2	2	3	1	2	2	2

Физико-химический показатель кислотности в пробах талой воды варьировал от 5,02 до 6,04 единиц рН, то есть находился в нейтральной и слабокислой зоне. Валовое содержание электролитов в снеге было незначительным и изменялось в пределах 5,25–14,31 мкСм/см. Минерализация как величина находилась в интервале от 2,49 до 7,08 мг/л. Окислительно-восстановительный потенциал варьировал от 52 до 121 мВ. Показатели общей альфа-активности в пробах снега варьировали в пределах от 0,0025 до 0,0041 Бк/л. Максимальные значения были зафиксированы вблизи промышленной зоны на юго-востоке и в целом тяготеют к городской черте. Измеренные значения активности изотопов урана имели низкие уровни, близкие к значениям для снега в этом районе, определенные в 2017 г., и составляли 0,000058 Бк/л (^{238}U) и 0,0001927 Бк/л (^{234}U).

Закключение

В результате исследований проб снега обнаружены повышенные содержания таких элементов, как Mn и Pb, в пробах находящихся в непосредственной близости от Северодвинского промышленного района. Максимальные суммарные значения тяжелых металлов в нерастворимой форме с учетом Ti и Fe достигали в отдельных пробах 43 мкг/кг. Однако были выявлены и участки с достаточно благоприятной экологической обстановкой, где содержания большинства исследуемых элементов незначительны и могут считаться фоновыми. Физико-химические показатели в целом прямо коррелируют с высокими содержаниями тяжелых металлов. Полученные толстослойные образцы для определения общей альфа-активности в пробах показывают, что с повышением общего количественного содержания определяемых элементов увеличивается и значение общей альфа-активности снега. Объединенная проба всех отобранных талых снежных вод, исследованная на содержание в ней изотопов урана, показала низкие уровни, что соответствует средним значениям для данной территории. Несмотря на немного повышенные концентрации некоторых тяжелых металлов рядом с промышленной зоной,

на расстоянии 7–10 км снежный покров является относительно чистым, особенно в местах на юго-западе от Северодвинского промышленного района благодаря направлению преобладающих ветров. После данных исследований стало очевидно, на каком расстоянии следует изучать выпадение тяжелых металлов для выявления путей поступления их в растительный покров, почву и природные воды.

Работа была выполнена при поддержке программы НИР № АААА-А19-119011890018-3.

Список литературы / References

1. Siudek P., Frankowski M., Siepak J. Trace element distribution in the snow cover from an urban area in central Poland. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2015. Vol. 187. no. 5. P. 225–235. DOI: 10.1007/s10661-015-4446-1.
2. Чагина Н.Б., Айвазова Е.А., Иванченко Н.Л., Варакин Е.А., Соболев Н.А. Исследование содержания тяжелых металлов в снеговом покрове г. Архангельска и их влияние на здоровье населения // Вестник Северного (Арктического) федерального университета. Серия: Естественные Науки. 2016. № 4. С. 57–68. DOI: 10.17238/issn2227-6572.2016.4.57.
3. Chagina N.B., Aivazova E.A., Ivanchenko N.L., Varakin E.A., Sobolev N.A. The study of the content of heavy metals in the snow cover of the city of Arkhangelsk and their impact on public health // Bulletin of the Northern (Arctic) Federal University. Series: Natural Sciences. 2016. № 4. P. 57–68 (in Russian).
4. Pilecka J., Grinfelde I., Valujeva K., Straupe I., Purmalis O. Heavy metal contamination and distribution in the urban environment of Jelgava. *Rural And Environmental Engineering, Landscape Architecture*. 2017. Vol. 1. P. 173–179. DOI: 10.5593/sgem2017/41/S19.058.
5. Предварительная оценка радиационной безопасности питьевой воды по удельной общей (суммарной) активности альфа и бета-излучающих (ЕРН) в счетных образцах, приготовленных выпариванием, в соответствии с пунктом 2.5 МИ 2707-2010. М.: НТЦ Амплитуда, 2010. 16 с.
6. Preliminary assessment of the radiation safety of drinking water by the specific total (total) activity of alpha and beta-emitting (ERN) in counting samples prepared by evaporation in accordance with clause 2.5 of MI 2707-2010. М.: NTTS Amplituda, 2010. 16 p. (in Russian).
7. Методика измерений объемной активности урана (^{238}U , ^{234}U , ^{235}U) в пробах природных (пресных и минерализованных), технологических и сточных вод альфа-спектрометрическим методом с радиохимической подготовкой. М.: ФГУП ВИМС, 2013. 16 с.
8. The procedure for measuring the volumetric activity of uranium (^{238}U , ^{234}U , ^{235}U) in samples of natural (fresh and mineralized), process and wastewater alpha spectrometric method with radiochemical preparation. М.: FGUP VIMS, 2013. 16 p. (in Russian).
9. Зыкова Е.Н., Зыков С.Б., Яковлев Е.Ю., Ларионов Н.С. Сравнительно-временной анализ содержания тяжелых металлов в аномальных зонах почв Северодвинского промышленного района // Успехи современного естествознания. 2018. № 8. С. 130–135.
10. Zykova E.N., Zikov S.B., Yakovlev Y.Yu., Larionov N.S. The comparative-temporal analysis of the content of heavy metals in the anomalous zones of the soils of the Severodvinsk industrial region // *Advances in current natural sciences*. 2018. № 8. P. 130–135 (in Russian).