

УДК 502.3

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
В УЛИЧНОЙ ПЫЛИ НА ТЕРРИТОРИИ ГОРОДА С РАЗМЕЩЕНИЕМ
УГЛЕДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
(НА ПРИМЕРЕ Г. МЕЖДУРЕЧЕНСКА, КЕМЕРОВСКАЯ ОБЛ.)**

¹Таловская А.В., ¹Осипова Н.А., ¹Язиков Е.Г.,²Осипов К.Ю., ¹Сапрунова И.А., ¹Чурина С.С.¹ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Томск, e-mail: talovskaya@tpu.ru;²Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, Томск, e-mail: osipov@iao.ru

Для оценки экологической ситуации в промышленно-урбанизированных центрах в теплый период используется уличная пыль как индикатор техногенной трансформации территории. В статье приведены результаты оценки влияния угледобывающей промышленности на экологическую обстановку города по изучению уровней накопления редких и редкоземельных элементов в уличной пыли на примере г. Междуреченск, расположенного в Кемеровской области. Содержание микроэлементов в отобранных пробах уличной пыли определялось методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Минерально-вещественный состав проб изучен на бинокулярном микроскопе и сканирующем электронном микроскопе. Отдельные пробы были просеяны с использованием стандартного набора сит для получения гранулометрических фракций 1000-100, 100-50, 50-20 мкм. В результате исследований выявлено, что пробы незначительно обогащены редкими и редкоземельными элементами (за исключением Ge и Zr) относительно кларка земной коры, что указывает на их литогенную природу. В то же время пробы уличной пыли обогащены изучаемым спектром химических элементов относительно их содержания в почвогрунтах города, что связано с влиянием техногенных источников. Пространственное распределение суммы редких и редкоземельных элементов показало зоны формирования геохимических ореолов на территории города за счет влияния местных источников и дальнего переноса выбросов от угледобывающих предприятий, расположенных в нескольких километрах от города. Специфика уличной пыли города отражается в интенсивном накоплении (20–56 %) редких и редкоземельных элементов в грубодисперсных фракциях частиц (1000–100 мкм), что указывает на их местное происхождение. Установлены значимые корреляционные связи между фракцией твердых частиц размером 10–50 мкм (PM10-50) и геохимической ассоциацией лантаноидов, которые сосредоточены в микрочастицах, близкие по составу к цериевым фосфатам.

Ключевые слова: уличная пыль, угледобывающие предприятия, экология города, геохимия, гранулометрические фракции

**DISTRIBUTION OF RARE AND RARE-EARTH ELEMENTS IN STREET
DUST WITHIN TOWN IMPACTED BY COAL PRODUCER INDUSTRY
(AS AN EXAMPLE OF MEZHDURECHENSK, KEMEROVO REGION)**

¹Talovskaya A.V., ¹Osipova N.A., ¹Yazikov E.G.,²Osipov K.Yu., ¹Saprunova I.A., ¹Churina S.S.¹National research Tomsk polytechnic university, Tomsk, e-mail: talovskaya@tpu.ru;²V.E. Zuev Institute of atmospheric optics SB RAS, Tomsk, e-mail: osipov@iao.ru

Street dust is used as indicator of anthropogenic transformation of territory to assess the environment pollution in urban areas. The paper shows the assessment of coal producer environment impact in Mezhdurechensk (Kemerovo region) based on the study of rare and rare-earth element contents in street dust. It was used inductively coupled plasma mass spectrometry to study element composition in the collected samples. Mineral composition of the samples was investigated with binocular microscopy and scanning electron microscopy. Some samples were sieved through standard set of sieves to get fractions with grain size 1000-100, 100-50, 50-20 μm. It was identified that samples were less enrichment with rare and rare-earth elements (exclude Ge and Zr) relatively to Clarke of Earth's crust. This fact showed the nature sources of the elements. However, the samples were high enrichment with the studied elements relatively to element contents in soil of the town. These results were demonstrated the anthropogenic origin of the elements. The study of spatial distribution of rare and rare-earth elements sum revealed the areas of geochemical oriole's formation within the town under the impact of local sources and long-range transport of coal producer emissions. Specific of street dust was intensive accumulation of the elements in coarse fractions that shows the impact of local sources. We determined the high correlations between particulate matter (PM10-50) and lanthanides, which occurred in mode of cerium phosphates in the samples.

Keywords: street dust, coal producer plants, urban ecology, geochemistry, grain size fractions

На городских территориях в летний период одним из источников загрязнения атмосферы является уличная (дорож-

ная) пыль, которая состоит как из частиц естественного, так и антропогенного происхождения. Изучение состава уличной

пыли становится все более актуальным, поскольку представляет собой информативный объект для эколого-геохимической оценки состояния городов в летний период [1; 2]. Проводятся исследования химического и гранулометрического состава дорожной пыли в основном в проезжих частях автодорог [3–5]. Исследования сопровождаются выделением мельчайших фракций дорожной пыли, как наиболее опасных для здоровья [6], изучением их магнитных свойств и выявлением взаимосвязи состава частиц с антропогенной активностью и здоровьем человека [7; 8]. Но элементный состав уличной пыли в жилых районах городов, подвергаемых воздействию промышленных предприятий, исследован недостаточно.

Предприятия угледобывающей отрасли являются одними из приоритетных источников загрязнения атмосферного воздуха. Крупным угледобывающим регионом в нашей стране является Кемеровская область, на территории которой расположен крупнейший в стране и мире Кузнецкий угольный бассейн. Многочисленные угледобывающие предприятия расположены непосредственно в черте городов либо недалеко от городских территорий. Функционирование таких предприятий вблизи урбанизированных центров обуславливает актуальность оценки уровня техногенного загрязнения и трансформации городской среды.

В Кемеровской области Междуреченск, город средней величины по численности населения с официальным статусом моногорода, является одним из центров угледобывающей промышленности в регионе. Вблизи города функционируют угольные разрезы и шахты, пылегазовые выбросы которых распространяются на территорию города в соответствии с главенствующим направлением ветра (юго-западное), что определяет актуальность исследования. По литературным данным [9], угли Кузнецкого бассейна характеризуются редкометалльной специализацией. Следовательно, пылевые выбросы, образующиеся в процессе добычи угля, могут содержать редкие и редкоземельные элементы, которые могут переноситься в составе твердых на значительные расстояния, достигая городские территории.

Целью исследования является оценка экологической обстановки города, подвергаемого воздействию предприятий угледобывающей промышленности, по изучению

уровней накопления редких и редкоземельных элементов в уличной пыли городской территории на примере г. Междуреченск (Кемеровская обл.).

Материалы и методы исследования

Пробы уличной пыли отбирали в летний период 2020 г. на территории Междуреченска по равномерной площадной сети с шагом 250–500 м. При выборе точек отбора старались избегать влияния автотранспорта. Точки отбора проб были максимально совмещены в пространстве с пунктами отбора проб снегового и почвенного покрова, в которых нами ранее осуществлялись исследования [10].

Отбор и подготовку проб уличной пыли проводили в соответствии с методическими подходами из опубликованных работ [1–3]. Пробы уличной пыли отбирали с поверхности дорожного полотна с помощью пластиковых щеток и совков методом конверта. Собранные пробы, массой не менее 500 г, помещали в плотные полиэтиленовые пакеты. Всего было отобрано 29 проб.

Пробоподготовка уличной пыли включала просушивание проб при комнатной температуре, взвешивание на электронных весах и далее просеивание через сита с диаметром ячейки 1 мм для отделения проб от улично-бытового мусора. Отдельные пробы просеивали с использованием стандартного набора сит для получения гранулометрических фракций 1000-100, 100-50, 50-20 мкм.

Далее все пробы с фракцией менее 1 мм, а также пробы с выделенными гранулометрическими фракциями были измельчены на виброистирателе для выполнения химико-аналитического анализа – масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) в аккредитованной лаборатории ХАЦ «Плазма» (г. Томск). Методом ИСП-МС определено содержание около 60 химических элементов, включая редкие и редкоземельные, результаты анализа которых представлены в данной работе.

Выполнялось изучение вещественного состава проб на бинокулярном микроскопе, а исследование отдельных микрочастиц в пробах – на сканирующем электронном микроскопе (Hitachi S-3400N с ЭДС BrukerXFlash 4010) в МИНОЦ «Урановая геология» Томского политехнического университета (ТПУ). Гранулометрический состав изучался методом лазерной дифракции в НОЦ «Наноцентр» ТПУ.

Статистический анализ данных содержания химических элементов в пробах выполнялся в программе Statistica, а построение геохимических карт – в программе Surfer (метод Kriking).

В соответствии с работами [1–3] геохимическая специализация уличной пыли оценивается с помощью коэффициента обогащения относительно кларка земной коры (по Н.А. Григорьеву [11]), а также почвогрунтов изучаемой территории, поскольку уличная пыль может состоять не только из частиц пород, но и почв. Коэффициенты обогащения (K_e) рассчитывали по формуле 1:

$$K_e = \frac{\left(\frac{C}{C_{\text{норм}}}\right)_{\text{проба}}}{\left(\frac{C}{C_{\text{норм}}}\right)_{\text{зем. кора (или почвогрунты)}}}, \quad (1)$$

где C и $C_{\text{норм}}$ – содержание интересующего и реперного элемента (в данном случае Ti) в пробе или земной коре, или почвогрунтах.

Значения K_e более 1 указывают на антропогенные источники поступления химических элементов, а K_e менее 1 – на литогенную природу элементов.

Оценка уровня загрязнения определяется по величине суммарного коэффициента обогащения (Z_e), который рассчитывается по формуле 2 [1; 2]:

$$Z_e = \sum K_e - (n - 1), \quad (2)$$

где n – число элементов с $K_e \geq 1,5$. В качестве градаций экологической опасности для величины Z_e приняты уровни [1; 2]: <32 – неопасный, 32–64 – умеренно опасный, 64–128 – опасный, 128–256 – очень опасный, >256 – чрезвычайно опасный.

Долевое распределение химических элементов по гранулометрическим фракциям определяется по формуле 3 [1]:

$$D_i = \frac{(C_i \cdot P_i)}{(100 \cdot C_{\text{проба}})} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где D_i – доля элемента в i -й фракции, %; C_i – содержание химического элемента в i -й фракции, мг/кг; P_i – доля i -й фракции в пробе, %; $C_{\text{проба}}$ – содержание химического элемента в валовой пробе, мг/кг.

Результаты исследования и их обсуждение

Содержание редких редкоземельных элементов в пробах уличной пыли Междуреченска существенно не варьирует в широком диапазоне (рис. 1).

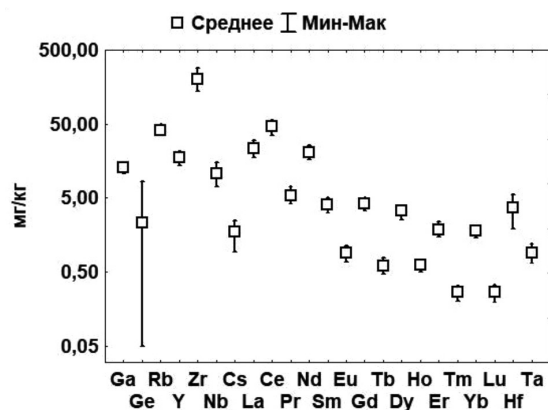


Рис. 1. Среднее содержание редких и редкоземельных элементов в пробах уличной пыли на территории г. Междуреченск

По значениям коэффициента концентрации ($V < 30\%$) редкие и редкоземельные элементы (за исключением Ge) характеризуются равномерным распределением. Анализ пространственного распределения показывает формирование геохимических ореолов группы редких и редкоземельных элементов (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) в районах расположения котельных. В западном районе города отчетливо наблюдается открытая структура ореолов, вытянутых в сторону расположения угольных разрезов в соответствии с главенствующим направлением ветра (рис. 2). Редкие и редкоземельные элементы образуют геохимические ассоциации со статистически значимыми корреляционными связями ($r \sim 0,49-0,87$). Эти факты указывают на единые источники поступления рассматриваемого спектра элементов.

Пробы уличной пыли на территории Междуреченска мало обогащены редкими и редкоземельными элементами (за исключением Ge и Zr) по величинам $K_e (<1)$, рассчитанным относительно кларка земной коры (рис. 3). Полученные значения K_e могут свидетельствовать о поступлении этих элементов в составе частиц горных пород и угля вследствие дальнего переноса от буровзрывных работ на близко расположенные угледобывающие месторождения.

В то же время уличная пыль города существенно обогащена рассматриваемым спектром элементов (Ge, Rb, Y, Zr, Nb, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf) относительно их содержания в почвогрунтах города (K_e от 2 до 5 ед.). Данные значения указывают на антропогенное поступление элементов. Этими ис-

точниками могут являться как продукты переноса выбросов угольных котельных и угольных предприятий, которые аккумулировались в почвогрунтах, так и ветровой перенос выбросов от угольных месторождений в летний период.

Суммарное обогащение уличной пыли изучаемым спектром элементов соответствует неопасному уровню загрязнения территории города ($Z_c = 27$ ед.).

Ранее нами по результатам снегеохимической съемки и математического моделирования был выявлен вклад в пылевое загрязнение города объектами угледобычи на уровне 30–80% [10]. Угли Кузнецкого

бассейна характеризуются редкометалльной геохимической специализацией [9]. Следовательно, во время разработки угольных месторождений в атмосферный воздух поступают угольные пылевые частицы, содержащие редкие и редкоземельные элементы, которые переносятся на значительные расстояния и достигают города Междуреченска, где аккумулируются в компонентах природной среды, в т.ч. и уличной пыли. Подтверждением также являются результаты изучения вещественного состава уличной пыли, по которым установлено, что около 20% от всех природных и техногенных частиц приходится на угольные частицы.

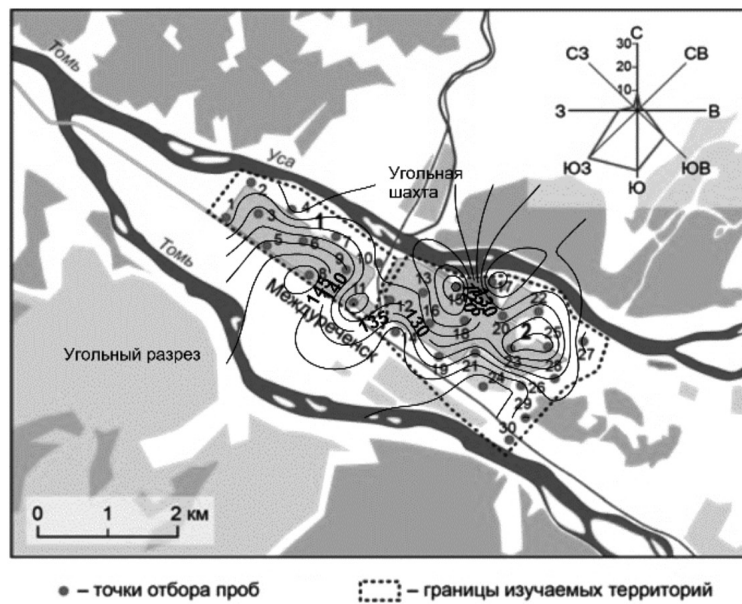


Рис. 2. Карта-схема распределения суммы редких и редкоземельных элементов (мг/кг) в пробах уличной пыли на территории г. Междуреченск

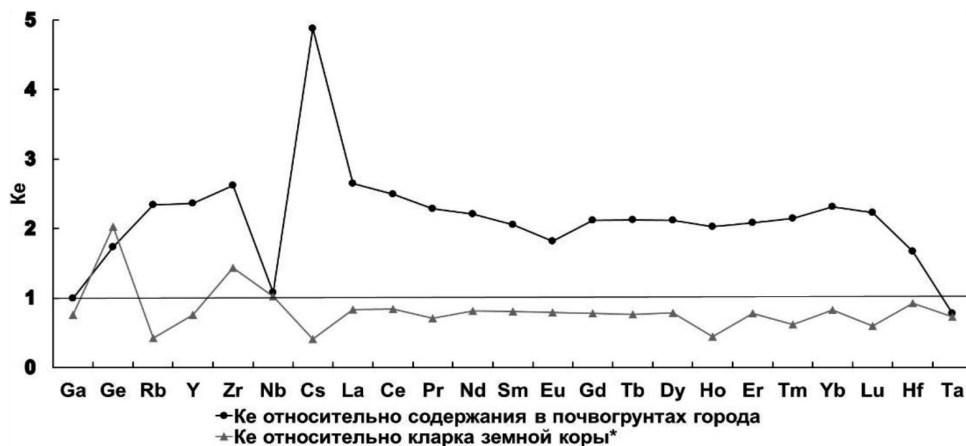


Рис. 3. Коэффициенты обогащения (K) уличной пыли редкими и редкоземельными элементами на территории г. Междуреченск

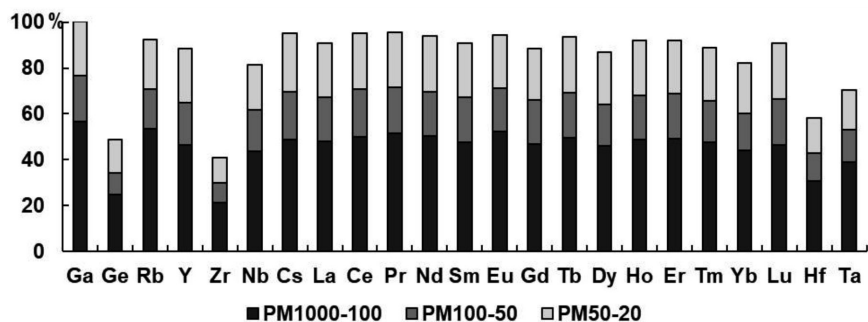
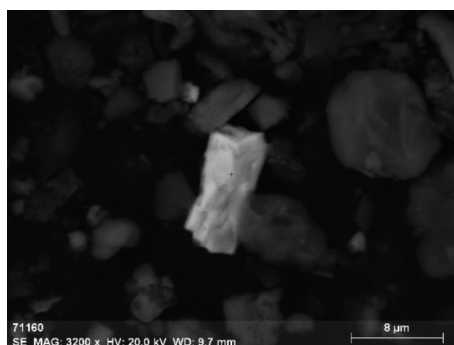
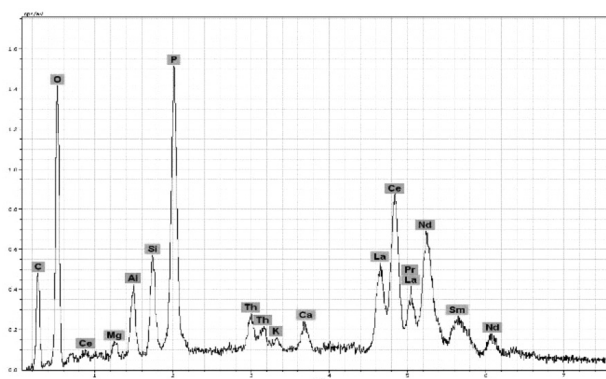


Рис. 4. Фракционный состав редких и редкоземельных элементов в уличной пыли на территории г. Междуреченск



a)



б)

Рис. 5. Фото (а) и энергодисперсионный спектр (б) микрочастицы, содержащей редкоземельные элементы (по составу близкие к цериевым фосфатам) размером 10 мкм, по данным сканирующей электронной микроскопии

Гранулометрический состав городских проб уличной пыли представлен преимущественно средним и крупным классами частиц: доля твердых частиц с размерами менее 1 мкм (PM1) составляет в среднем 6,7%, с размерами от 1 до 10 мкм (PM1-10) – 29,2%, от 10 до 50 мкм (PM10-50) – 60,7%, более 50 мкм (PM>50) – 3,4%. Статистический анализ выявил значимые корреляционные связи между фракцией PM10-50 и геохимической ассоциацией Cs-La-Ce-Pr-Nd ($r=0,37-0,45$).

Определено неравномерное распределение редких и редкоземельных элементов по гранулометрическим фракциям, полученное в результате разделения отдельных проб с помощью набора сит (рис. 4). Изучаемый спектр элементов преимущественно связан с крупнодисперсной фракцией частиц (1000-100 мкм), что может указывать на осаждение пыли с комплексом данных элементов за счет выбросов от местных источников. В среднедисперсной фракции ча-

стиц с размерами 50–100 и 50–20 мкм на них приходится 9–21 и 11–26% соответственно.

По результатам электронной сканирующей микроскопии выявлены микрочастицы размером 10 мкм, близкие по составу к цериевым фосфатам (рис. 5), что может быть связано с влиянием угольных объектов, поскольку такие микроминеральные фазы обнаружены в углях Кузнецкого бассейна [9].

Заключение

Таким образом, в уличной пыли г. Междуреченска, подвергаемого воздействию угледобывающих предприятий и местных угольных котельных, выявлены повышенные уровни накопления редких и редкоземельных элементов относительно их содержания в почвогрунтах города. Определено, что изучаемый спектр элементов концентрируется преимущественно (20–56%) в крупнодисперсной (1000–100 мкм), но менее интенсивно (9–26%) аккумулируется в среднедисперсной фракции частиц (100–

50 и 50–20 мкм), что указывает на местное происхождение элементов. Геохимическая ассоциация лантаноидов образует статистически значимые корреляционные связи с твердыми частицами размером 10–50 мкм, представленными в форме микрочастиц, содержащих цериевые фосфаты.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-05-00675 А. Исследования выполнены в НИ ТПУ в рамках программы повышения конкурентоспособности ТПУ среди ведущих мировых исследовательских центров.

Список литературы / References

1. Касимов Н.С., Власов Д.В., Кошелева Н.Е., Никифорова Е.М. Геохимия ландшафтов Восточной Москвы. М.: АПР, 2016. 276 с.
2. Kasimov N.S., Vlasov D.V., Kosheleva N.E., Nikiforova E.M. Geochemistry of landscapes in the eastern district of Moscow. M.: APR, 2016. 276 p. (in Russian).
3. Власов Д.В., Касимов Н.С., Кошелева Н.Е. Геохимия дорожной пыли (Восточный округ г. Москвы) // Вестник Моск. ун-та. Сер. 5, геогр. 2015. № 1. С. 23–33.
4. Vlasov D.V., Kasimov N.S., Kosheleva N.E. Geochemistry of the road dust in the eastern district of Moscow // Vestnik Mosk. un-ta. Ser. 5. Geography. 2015. № 1. P. 23–33 (in Russian).
5. Prokof'eva T.V., Kiriushin A.V., Shishkov V.A., Ivanikov F.A. The importance of dust material in urban soil formation: the experience on study of two young Technosols on dust depositions. Journal of Soils and Sediments. 2017. Vol. 2. P. 515–524.
6. Ладонин Д.В., Низиенко Е.А., Тяжёлые металлы в почвах и дорожной пыли в зоне воздействия Стойло-Лебединского горнодобывающего комплекса // Живые и биокосные системы. 2017. № 22. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.jbks.ru/archive/issue-22/article-3> (дата обращения: 29.10.2021).
7. Ladonin D.V., Nizienko E.A. Heavy metals in soil and road dust in the impacted area of sroilo-Levedinsky mining complex // Zhivyye i biokosnyye sistemy. 2017. № 22. [Electronic resource]. URL: <http://www.jbks.ru/archive/issue-22/article-3> (date of access: 29.10.2021) (in Russian).
8. Ermolin M.S., Fedotov P.S., Ivaneev A.I., Kandrashova B.K., Fedunina N.N., Eskena V.V. Identification and quantity analyses of nanoparticles in road dust // Zhurnal analiticheskoy khimii. 2017. Vol. 72. № 5. P. 448–461 (in Russian).
9. Ermolin M.S., Fedotov P.S., Ivaneev A.I., Kandrashova B.K., Fedunina N.N., Eskena V.V. Identification and quantity analyses of nanoparticles in road dust // Zhurnal analiticheskoy khimii. 2017. Vol. 72. № 5. P. 448–461 (in Russian).
10. Abbasi S., Keshavarzi B., Moore F., Hopke P.K., Kelly F.J., Dominguez A.O. Elemental and magnetic analyses, source identification, and oxidative potential of airborne, passive, and street dust particles in Asaluyeh County, Iran. Science of the Total Environment. 2020. Vol. 707. P. 136132.
11. Warriar A.K., Shankar R., Manjunatha B.R., Harshavardhana B.G. Mineral magnetism of atmospheric dust over southwest coast of India: Impact of anthropogenic activities and implications to public health. Journal of Applied Geophysics. 2014. Vol. 102. P. 1–9.
12. Арбузов С.И. Металлоносность углей Сибири // Известия Томского политехнического университета. 2007. Т. 311. № 1. С. 77–83.
13. Arbuzov S.I. Metal-bearing of coal in Siberia // Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. 2007. Vol. 311. № 1. P. 77–83 (in Russian).
14. Осипова Н.А., Быков А.А., Таловская А.В., Николаенко А.Н., Язиков Е.Г., Ларин С.А. Влияние угледобывающих предприятий на загрязнение снегового покрова прилегающих урбанизированных территорий (на примере г. Междуреченск) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2017. Т. 328. № 12. С. 34–46.
15. Osipova N.A., Bykov A.A., Talovskaya A.V., Nikolaenko A.N., Yazikov E.G., Larin S.A. Coal producer effect on snow cover pollution at adjacent urban territories (case study of Mezhdurechensk) // Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov. 2017. Vol. 328. № 12. P. 36–46 (in Russian).
16. Григорьев Н.А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры. Екатеринбург: УрО РАН, 2009. 382 с.
17. Grigor'ev N.A. Distribution of chemical elements in the Earth's crust. Ekaterinburg: UrO RAN, 2009. 382 p. (in Russian).