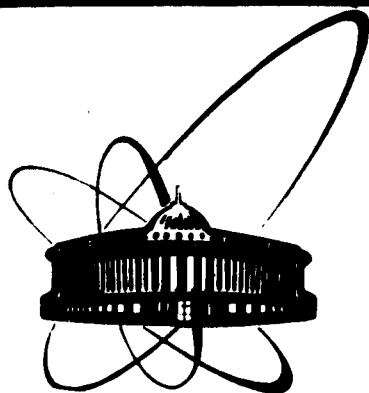


89-101



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

В 684

P14-89-101

А.А.Волох*, А.В.Горбунов*, С.Ф.Гундорина,
Б.А.Ревич*, М.В.Фронтасьева, Чен Сен Пал

ПРОИЗВОДСТВО ФОСФОРНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ
УДОБРЕНИЙ КАК ИСТОЧНИК ЗАГРЯЗНЕНИЯ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Направлено в журнал "The Science of the Total
Environment", United Kingdom

*Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии
редких элементов АН СССР, Москва

1989

Интенсивное увеличение производства фосфорных минеральных удобрений ставит задачу всесторонней оценки окружающей среды в местах расположения этих предприятий. Как правило, оценка загрязнения окружающей среды дается на основании изучения в атмосферном воздухе сернистых и азотистых соединений, фтора. Предварительное геохимическое изучение почв и снежного покрова в районе одного из производств минеральных удобрений с применением метода эмиссионной спектроскопии выявило ранее не фиксируемый тип загрязнения - повышенное содержание комплекса редкоземельных элементов /РЗЭ/, а также цинка, стронция^{/1/}. Это послужило основанием для проведения последующих работ с использованием более прецизионных аналитических методов - рентгено-флуоресцентного и нейтронно-активационного^{/2/}. Были изучены основные аэрогенные потоки вещества, поступающие с выбросами в атмосферный воздух и далее седиментирующиеся на земную поверхность - почву и снежный покров; проникновение этих потоков в сельскохозяйственные культуры, выращиваемые в зонах загрязнения, а также в организм человека. В дальнейшем предполагается проследить также и водные потоки движения загрязняющих веществ с оценкой накопления редкоземельных элементов в водах, донных отложениях, гидробионтах и других компонентах водных систем.

Содержание загрязняющих веществ в снежном покрове отражает пространственное распределение этих веществ в приземном слое атмосферного воздуха и характеризует ситуацию в настоящее время.

В качестве фонового аналога использованы данные о содержании этих же веществ в снежном покрове в радиусе 10 км от источника загрязнения. Основными показателями, характеризующими интенсивность процессов загрязнения, являются коэффициенты концентрации аномальных содержаний по отношению к фоновым $K_c = C/C_{\phi}$ и, если дается оценка по комплексу элементов, сумма

этих коэффициентов концентраций $Z_c = \sum_{i=1}^n K_c - (n - 1)$, где n - количество элементов^{/3/}.

Максимальные значения в центре аномалии снежного покрова имеют хром, мышьяк, группа редкоземельных элементов и торий /табл.1/. Анализ пространственного распределения концентраций хрома в снежном покрове показал, что он не связан с выбросами предприятия, а больше тяготеет к зонам с интенсивным транспорт-

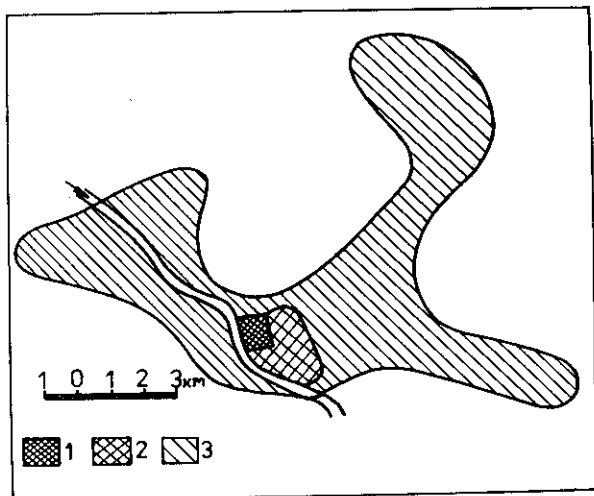


Рис.1. Загрязнение снежного покрова суммой P39 в зоне влияния выбросов производства минеральных фосфорных удобрений. 1 - производство минеральных удобрений, 2 - $Z_c = 5 \div 10$, 3 - $Z_c = 2,5 \div 5,0$, Z_c - суммарный показатель загрязнений.

ным потоком; распределение мышьяка не имеет четко выраженных границ распространения.

Распределение концент-

раций редкоземельных элементов и тория имеет зональное строение с максимальными концентрациями вблизи предприятия и на его территории /рис.1/. Это свидетельствует о том, что предприятие по производству минеральных удобрений является единственным и основным источником загрязнения территории группой редкоземельных элементов и торием. Такое утверждение хорошо иллюстрируется гистограммой суммарного содержания P39 в снеге, построенной по профилю /запад-восток/, проходящему через территорию предприятия /рис.2/.

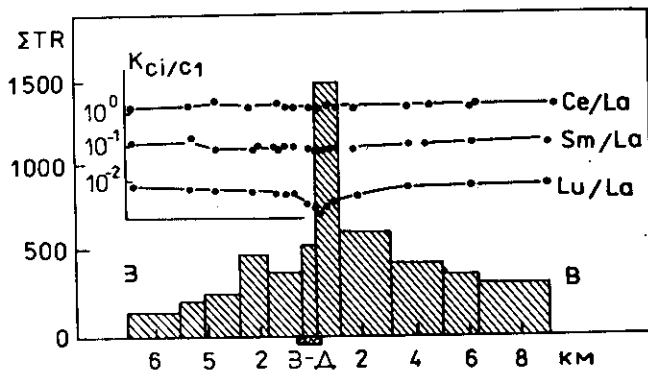


Рис.2. Распределение суммы редкоземельных элементов и соотношение между ними в снежном покрове в зоне влияния выбросов производства минеральных фосфорных удобрений. ΣTR - сумма P39 в относительных единицах K_{ci}/c_i - отношение i -го члена ряда P39 к первому (La).

Таблица 1

Содержание химических элементов в снежном покрове
в центре аномалии

Элемент	$C_{\text{макс}}, \text{ppm}$	K_c
Кальций	141000	3,3
Скандий	31,4	2,3
Хром	2200	16,4
Мышьяк	15,3	8,0
Бром	15,8	3,2
Стронций	1860	3,1
Сурьма	3,5	3,6
Лантан	454	9,5
Церий	660	7,7
Неодим	126	8,4
Самарий	44	6,5
Европий	23	8,5
Тербий	5,6	7,0
Диспрозий	15,1	9,4
Иттербий	5,0	5,0
Лютеций	1,0	3,8
Торий	21,2	8,4

K_c - коэффициент концентраций относительно местного снежного фона.

Известно, что соотношение членов ряда редкоземельных элементов должно оставаться постоянным в любой стабильной природной среде /4,5/. Однако в данной ситуации мы имеем две взаимоналагающиеся системы - природную и техногенную. Поэтому логично было бы ожидать существенных изменений в соотношениях редкоземельных элементов в снежном покрове вблизи территории предприятия. Графики соотношения церия, самария и лютеция к лантану, сопоставленные с гистограммой суммарного показателя загрязнения, полностью подтверждают это предположение /рис.2/. По мнению авторов, изменение соотношений в ряду редкоземельных элементов может служить специфическим индикатором воздействия производства минеральных фосфорных удобрений на окружающую среду /табл.1/.

Близость величин ионных радиусов, валентностей, химических свойств лантаноидов и постепенное изменение химической активности от La до Lu определяет геохимические особенности РЗЭ, ко-

торые в основном состоят в том, что эти элементы участвуют в геохимических процессах в составе взаимосвязанной группы, а фракционирование того или иного элемента из ряда определяется специфическими условиями геохимической среды, что и позволяет судить в конечном итоге об этих условиях. Одним из наиболее объективных способов изучения распределения членов ряда РЗЭ является нормировка их содержания в изучаемом объекте к содержанию в хондритах. В этом случае содержание лантаноидов в хондритах выступает как своего рода первоначальное распределение, по отношению к которому рассматриваются все последующие изменения содержаний. В нашем случае этот прием позволяет выявить тот источник пылевых выбросов предприятия, который оказывает наибольшее воздействие на окружающую среду. Среди неорганизованных выбросов в атмосферу наибольшую опасность представляют погрузочно-разгрузочные работы с сырьем /апатитовый концентрат/, готовой продукцией /амофос/ и складирование в отвалы отходов производства /фосфогипс/. Каждому из трех видов этих продуктов присущи свои специфические соотношения редкоземельных элементов, поэтому, сравнивая их распределение с распреде-

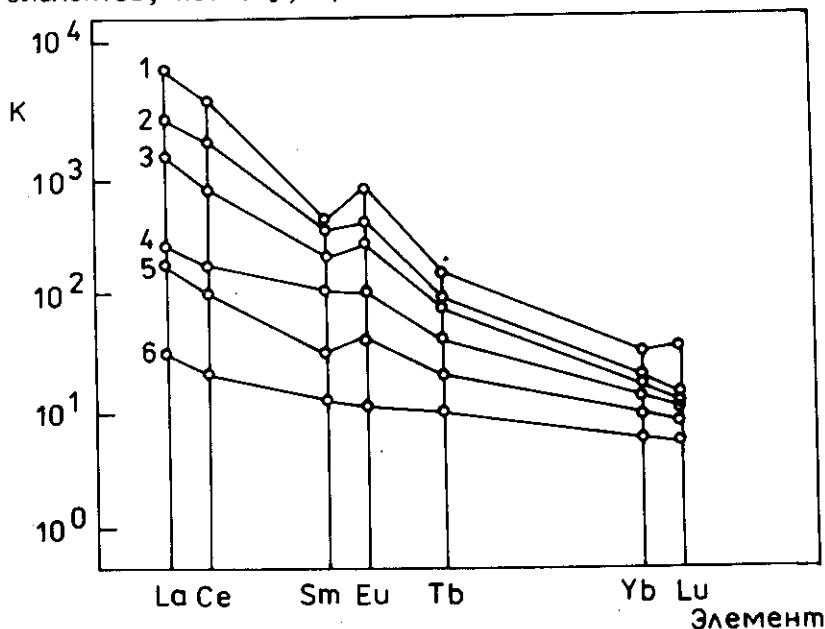


Рис.3. Содержание РЗЭ в сырье, готовой продукции, отходах и снежном покрове по отношению к хондритам. 1 - сырье /апатитовый концентрат/, 2 - отходы производства /фосфогипс/, 3 - центр аномалии в снеговом покрове, 4 - готовая продукция /амофос/, 5 - периферия аномалии, 6 - местный фон, почва.

лением в снежном покрове, можно судить о преимущественной причине загрязнения. На рис.3 представлены графики распределения лантаноидов, построенные по значениям хондритового соотношения K для семи постоянно определяемых редкоземельных элементов в апатитовом концентрате, аммофосе, фосфогипсе и снежном покрове. На графике видно, что аммофос не является основным источником загрязнения, т.к. содержание в нем РЗЭ существенно ниже, чем в центре аномалии, а также отсутствует положительная европиевая аномалия. Учитывая заметно большую амплитуду европиевой аномалии на графике апатитового концентрата, а также существенные различия в соотношении иттербий - лютеций можно считать, что и апатитовый концентрат также не является основным загрязнителем воздушной среды. Практически подобный ход графиков 2,3 и 5, а также одинаковые амплитуды европиевых аномалий позволяют считать фосфогипс основным поставщиком пыли, обогащенной редкоземельными элементами, в окружающую среду.

Наличие специфической редкоземельной аномалии подтверждается и прямым определением этих элементов непосредственно в атмосферном воздухе. Для отбора проб атмосферного воздуха использовались проточные импакторы, позволившие получить данные не только о концентрациях химических элементов, но и об их распределении в частицах аэрозоля разных размеров.

Сравнение концентраций химических элементов в атмосферном воздухе трех различных зон на расстоянии 200, 2000 и 2500 м показало, что наиболее высокие концентрации хрома, кальция, мышьяка, стронция, сурьмы, лантана, церия, самария, европия, тория зарегистрированы вблизи территории предприятия. Во всех трех зонах практически не отличались концентрации скандия /табл.2/.

Характер убывания концентраций кальция, стронция и РЗЭ практически подобен, и заключается примерно в двух-четыре-кратном снижении на расстоянии 2000 м от предприятия. Мышьяк и сурьма характеризуются более резким снижением их концентраций на том же расстоянии, а содержание таких элементов, как скандий и торий, снижается незначительно. Исходя из подобия убывания концентраций химических элементов в атмосферном воздухе на различном расстоянии от предприятия, можно предположить, что различия между группами элементов связаны с различным характером распределения их по размерам несущих частиц. Это предположение подтвердилось при пофракционном изучении микроэлементного состава /табл.3/.

Такие химические элементы, как мышьяк и сурьма, присутствуют почти исключительно в тонкодисперсной фракции /0,03-2 мкм/, что хорошо согласуется с результатами советских и зарубежных работ^{6,7/}. Кальций, стронций и РЗЭ преобладают на частицах

Таблица 2

Содержание химических элементов в атмосферном воздухе в зоне влияния выбросов производства минеральных удобрений, нг/м^3

Элемент	Расстояние от источника загрязнения					
	200 м		2000 м		2500 м	
	$C_{\text{ср}}^*$	K_c	$C_{\text{ср}}^*$	K_c	$C_{\text{ср}}^*$	K_c
Кальций	11000	14	6700	7,0	4200	4,3
Скандий	0,5	3,3	0,41	2,7	0,29	2,2
Хром	19,3	4,1	10,8	2,3	7,7	1,6
Мышьяк	5,3	11,0	0,8	1,6	0,6	1,1
Стронций	186	17,0	39	3,5	52	4,7
Сурьма	2,6	32,0	0,6	7,6	0,5	6,1
Лантан	8,0	8,6	1,9	2,0	2,6	2,8
Церий	10,2	6,6	3,8	2,5	3,6	2,3
Самарий	0,9	6,5	0,3	2,2	0,2	1,3
Европий	0,4	7,9	0,2	3,8	0,2	3,8
Торий	0,6	12,2	0,5	9,0	0,3	6,2

* $C_{\text{ср}}$ - среднее содержание по выборке.

Таблица 3

Распределение химических элементов по размерам несущих частиц в атмосферном воздухе, %

Химический элемент	0,03-2 мкм	2-8 мкм	>8 мкм
Кальций	13	52	35
Скандий	8	64	28
Хром	41	59	нет
Мышьяк	80	20	нет
Стронций	2	94	4
Сурьма	96	4	нет
Лантан	36	52	12
Церий	45	43	12
Самарий	36	56	8
Европий	24	68	8
Торий	9	78	13

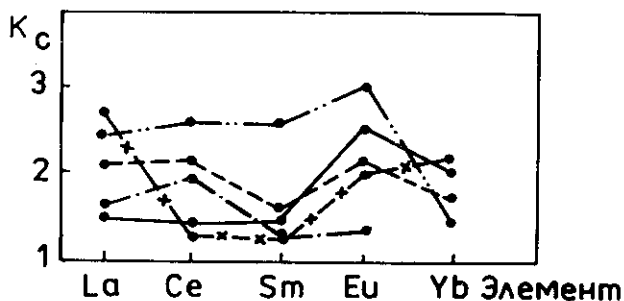


Рис.4. Содержание редкоземельных элементов в сельскохозяйственных растениях и почве из аномальной зоны вокруг производства минеральных фосфорных удобрений. — почва, ····· яблоки, — — — свекла, - - - картофель, -x- морковь.

размером менее 8 мкм, максимум же распределения скандия и тория приходится на частицы размером 2-8 мкм с некоторым смещением центра тяжести распределения в сторону более крупных частиц.

Для определения степени воздействия техногенной нагрузки на почву и сельскохозяйственные растения исследован микроэлементный состав наиболее распространенных в данном регионе культур - картофеля, свеклы, моркови и яблок, выращиваемых в непосредственной близости от производства в центре зоны загрязнения. В почве этой зоны зафиксировано повышенное накопление европия и иттербия, в большинстве сельскохозяйственных культур - европия, в моркови - также и лантана /рис.4/. Достаточно высокое концентрирование лантаноидов в растениях объясняется, видимо, способностью РЗЭ к комплексообразованию в водных растворах, причем способность эта возрастает при продвижении к более тяжелым членам ряда /4,5/, что хорошо иллюстрируется предпочтительным накоплением Eu и Yb.

Проникновение техногенных потоков в организм человека прослежено по изменениям нормального, физиологического содержания комплекса химических элементов в волосах, являющихся надежным биоиндикатором загрязнения окружающей среды /8/.

Биогеохимическая ассоциация в волосах рабочих производства и населения, проживающего в центре аномалии, по своему составу почти полностью соответствует атмосферической аномалии /табл.4/. Различия с контрольной группой достоверны с вероятностью ошибки "xxx" - 0,1%, "xx" - 1,0% и "x" - 5%. Так, у рабочих комбината выражено накопление самария / $K_c = 16$ /, лантана / $K_c = 7$ /, сурьмы / $K_c = 6$ /, церия / $K_c = 4$ /, мышьяка / $K_c = 2$ /; у детей - лантана / $K_c = 3$ /, самария / $K_c = 2$ /, селена и церия / $K_c = 2$ /. Экологическая опасность этих элементов практически не изучена /за исключением селена и мышьяка/, и факт их био-

Таблица 4

Содержание химических элементов в волосах рабочих производства минеральных удобрений и населения, проживающего в зоне загрязнения, ppm

Элемент	Население "фоновых" районов		Производство минеральных удобрений	
	Дети n* = 20	Взрослые n* = 26	Дети n* = 15	Рабочие n* = 9
Скандий	0,007±0,001	0,01±0,0015	0,009±0,001	0,015±0,008
Хром	0,62±0,20	1,1±0,10	0,5±0,10	1,46±0,27
Мышьяк	0,16±0,02	0,09±0,010	0,07±0,04	0,17±0,03 ^{xx}
Селен	0,42±0,03	0,5±0,04	1,0±0,26 ^{xx}	0,71±0,19
Бром	2,13±0,05	2,37±0,70	1,6±0,41	1,0±0,2
Сурьма	0,18±0,07	0,1±0,007	0,13±0,03	0,65±0,1 ^{xxx}
Лантан	0,039±0,003	0,085±0,0014	0,13±0,03 ^{xx}	0,53±0,2 ^{xx}
Церий	0,019±0,03	0,17±0,02	0,23±0,07 ^{xxx}	0,63±0,2 ^{xx}
Самарий	0,004±0,0004	0,009±0,002	0,008±0,02 ^x	0,13±0,08 ^{xxx}
Европий	0,014±0,001	0,001±0,0005	0,016±0,002	0,05±0,1 ^{xxx}

* n - число обследованных лиц./х, хх, ххх - пояснения в тексте/.

концентрирования свидетельствует о необходимости разработки параметров их токсичности.

Население, проживающее в зоне влияния выбросов производства минеральных удобрений, испытывает воздействие повышенных концентраций не только рассмотренных выше химических элементов, но также фтора, цинка, окислов азота. Высокий уровень загрязнения атмосферного воздуха оказал существенное влияние и на состояние здоровья детского населения, находящегося в центре выявленной геохимической аномалии. Анализ данных заболеваемости показал, что по сравнению с другими зонами этой же местности, у детей в зоне загрязнения в 1,5 раза чаще регистрируются заболевания органов дыхания, хронические тонзиллиты, назофарингиты и некоторая другая патология.

ВЫВОДЫ

1. Производство минеральных фосфорных удобрений является источником поступления в окружающую среду комплекса редкоземельных элементов, а также мышьяка, стронция, кальция.

2. Основным источником загрязнения воздушного бассейна и депонирующих сред является фосфогипс.

3. Впервые установлено, что специфическим признаком воздействия производства минеральных удобрений на окружающую среду является изменение соотношений в ряду лантаноидов в снежном покрове.

4. Центр аномалии РЗЭ локализуется в километровой зоне от производства, а периферия аномалии распространяется на расстояние до 8 км.

5. В атмосферном воздухе большая часть РЗЭ присутствует в частицах размером до 8 мкм.

6. Загрязнение окружающей среды комплексом РЗЭ оказывает влияние на повышенное их накопление в с/х растениях. Наиболее выражено биоконцентрирование в яблоках и в свекле.

7. В волосах людей, работающих на производстве и проживающих вблизи него, накопление РЗЭ достигает значительных величин $/K_c = 2\frac{1}{2}/$.

8. Необходимо дальнейшее геохимическое изучение стоков отходов производства минеральных удобрений и экспериментального исследования экологической опасности РЗЭ.

Авторы благодарят Е.С.Киселеву за помощь в проведении исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сорокина Е.П., Кулачкова О.Г., Онищенко Т.Л. - Сравнительный геохимический анализ воздействия на окружающую среду промышленных предприятий различного типа. Методы изучения техногенных геохимических аномалий. - М.: ИМГРЭ, 1984, с.9.
2. Горбунов А.В. и др. - Препринт ОИЯИ, Р14-87-447, Дубна, 1987.
3. Ревич Б.А. и др. - Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения территорий городов химическими элементами. - М.: ИМГРЭ, 1982.
4. Балашов Ю.А. - Геохимия редкоземельных элементов. - М.: Недра, 1976.
5. Минеев Д.А. - Геохимия и минералогия редких металлов. - М.: Недра, 1982.
6. Coulding F.S. et al. - Environmental Monitoring Series Reports, ERA-650/4-750.030, 1973.
7. Benjamin Y.H. et al. - Atmospher. Environ, 1981, vol.15, No.4.

8. Ревич Б.А., Сотсков Ю.П., Колесник В.В. - Микроэлементный состав волос детей как индикатор загрязнения воздуха. Влияние промышленных предприятий на окружающую среду. - М.: Наука, 1987, с.93.

Рукопись поступила в издательский отдел
17 февраля 1989 года.