

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи



Володина Дарья Анатольевна

**ВЛИЯНИЕ ЦЕМЕНТНЫХ ЗАВОДОВ НА ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКУЮ
ОБСТАНОВКУ ПРИЛЕГАЮЩИХ ТЕРРИТОРИЙ НА ОСНОВЕ ИЗУЧЕНИЯ
СНЕГОВОГО ПОКРОВА**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

1.6.21 – Геоэкология

Томск – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель:

Таловская Анна Валерьевна

доктор геолого-минералогических наук, доцент, отделение геологии Инженерной школы природных ресурсов Федерального государственного автономного образовательного учреждения «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (г. Томск), профессор

Официальные оппоненты:

Бортникова Светлана Борисовна

доктор геолого-минералогических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск), заведующий лабораторией геоэлектрохимии

Удачин Валерий Николаевич

доктор геолого-минералогических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии Уральского отделения Российской академии наук (г. Миасс), директор

Защита состоится «27» мая 2024 г. в 13 часов 00 минут на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.29 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634034, г. Томск, пр. Ленина, 2а, строение 5, корпус 20, аудитория 504.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан «___» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.29
д.б.н., профессор

A stylized handwritten signature in blue ink, likely belonging to N.B. Baranovskaya.

Н.Б. Барановская

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Ежегодно от предприятий по производству цемента в атмосферный воздух поступает до 27 млн. тонн выбросов, из которых около 2/3 приходится на твердые вещества (Чомаева, 2019; Казакова, 2020). Твердые частицы способны рассеиваться вблизи источников и переноситься на значительные расстояния от цементных заводов, образуя техногенные геохимические поля в компонентах природной среды (Соромотин, 2008; Холодова, 2016; Kozłowski et al., 2018). В районах расположения производства цемента, при этом, установлена зависимость от пылевого загрязнения атмосферного воздуха заболеваемостью органов дыхания, силикозом, конъюнктивитом и дерматитом (Сает и др., 1990; Семенов и др., 2012; Bertoldi et al., 2012; Donato et al., 2016; Nkhama et al., 2017). В этой связи, изучение эколого-геохимического состояния территорий с размещением цементных заводов является актуальной задачей геоэкологии.

Вопросам оценки влияния выбросов предприятий по производству цемента на трансформацию химического состава компонентов природной среды посвящены работы российских (Соромотин, 2008; Рапута и др., 2011; 2014; 2017; 2019; Казакова, 2014; Исабекова, 2014; Пашкевич и Алексеенко, 2015; Турбина, 2016; Королев, 2017; Kholodov et al., 2018) и зарубежных исследователей (Baby et al., 2008; Kang et al., 2019; Kozłowski et al., 2018; Olatunde, 2020; Blois, 2021). Существует при этом недостаточно знаний об эколого-геохимической обстановке в районах размещения цементных заводов на основе изучения экогеохимии и минералогии аэрозолей твердых частиц.

Снеговой покров является идеальным планшетом-накопителем твердых частиц из атмосферного воздуха, позволяющим получить данные об их составе и выполнить эколого-геохимические исследования на промышленно-урбанизированных и фоновых территориях (Сает и др., 1990; Шатилов, 2001; Язиков, 2006; Рихванов и др., 2006; Девятова, 2006; Шевченко, 2006; Таловская, 2008; 2022; Бортникова и др., 2009; Касимов и др., 2012; 2016; Котова, 2013; Удачин, 2014; Янченко и др., 2014; Власов и др., 2015; Филимонов, 2015; Шахова, 2018; Gustaytis et al., 2018; Артамонова, 2020; Московченко и др., 2022).

На юге Западной Сибири функционируют два крупных цементных завода, в г. Топки (Кемеровская область) и г. Искитим (Новосибирская область), использующие «мокрый» способ выпуска продукции с производственными мощностями в 3700 и 2100 тыс. тонн цемента в год, соответственно. Основными сырьевыми материалами являются известняки девонского возраста (Котельников и др., 2008), добыча которых осуществляется на карьерах, расположенных вблизи заводов. Для производства цемента на двух заводах используются как схожие (глина, шлак, гипс, флюоритовая руда), так и специфичные (пиритные огарки, углеотходы, гематит, трифолин, кварцит, шлак медеплавильный, электродный бой) виды корректирующих природных и техногенных добавок. Заводы, при этом, являются объектами I категории, оказывающими значительное негативное воздействие на окружающую

среду в районах их размещения. Таким образом, важной задачей является оценка эколого-геохимических условий в зонах влияния цементных заводов посредством использования снегового покрова в качестве планшета-накопителя загрязняющих веществ.

Объектом исследований является нерастворимый осадок снегового покрова, сформированный атмосферными выпадениями на снеговой покров, в зонах влияния цементных заводов г. Топки и г. Искитим, **предметом исследований** – пылевая нагрузка, гранулометрический, химический и минерально-вещественный состав нерастворимого осадка снегового покрова.

Цель исследования заключается в оценке влияния выбросов цементных заводов г. Топки (Кемеровская обл.) и г. Искитим (Новосибирская обл.) на эколого-геохимическое состояние прилегающих территорий на основе изучения состава нерастворимого осадка снегового покрова.

Задачи исследований:

1. Определить сходства и различия в изменчивости уровней пылевой нагрузки и гранулометрических фракций нерастворимого осадка снегового покрова при удалении от источников выбросов цементных заводов г. Топки и г. Искитим.

2. Выявить особенности формирования элементного состава нерастворимого осадка снегового покрова в зависимости от применяемых сырьевых компонентов на цементных заводах и в распределении химических элементов по гранулометрическим фракциям (40–100, 20–40, <20 мкм).

3. Выполнить количественные оценки содержания природных и техногенных минеральных образований, состава микрочастиц в нерастворимом осадке снега, отражающие воздействие изучаемых заводов на окружающую среду.

Фактический материал и методы исследования. В основу диссертационной работы положены материалы исследований, проводившихся лично автором во время обучения с 2014 г. по 2023 г. в отделении геологии Инженерной школы природных ресурсов Томского политехнического университета.

Научно-исследовательская работа выполнялась при финансовой поддержке грантов компании British Petroleum (2017, 2019 гг.) и стипендии Неправительственного Фонда имени В.И. Вернадского (2018, 2021 гг.).

В основу научной работы положены результаты исследований 55 проб нерастворимого осадка снегового покрова, сырьевых материалов, применяемых для производства цемента, и пыли с электрофильтров заводов.

При личном участии автора производился отбор проб снегового покрова в зонах влияния цементных заводов в г. Топки и г. Искитим. Отбор проб снегового покрова осуществлялся по векторной системе наблюдения, на расстоянии от 0,5 до 3 км от границ заводов. Пробы снегового покрова были отобраны и подготовлены автором в соответствии с нормативно-методическими документами (РД 52.04.186-89; Методические рекомендации ИМГРЭ ..., 1982) и опубликованными работами (Саэт и др., 1990; Шатилов, 2001; Язиков, 2006; Таловская, 2008; 2022; Бортникова и

др., 2009; Янченко и др., 2014; Касимов и др., 2012; 2016; Филимоненко, 2015; Рапута и др., 2017).

В лабораториях МИНОЦ «Урановая геология» ТПУ осуществлялось аналитическое изучение химического и минерально-вещественного состава проб при личном участии автора. Количественное содержание 28 химических элементов в нерастворимом осадке, компонентах для производства цемента и пыли с электрофильтров (84 пробы) выполнено методом инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) в ядерно-геохимической лаборатории на базе исследовательского ядерного реактора ТПУ. Содержания ртути и изучение ее термостойкости в 46 пробах определялось методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААСМ, анализатор РА-915+ с приставкой ПИРО-915). Минерально-фазовый состав изучен методом порошковой рентгеновской дифрактометрии (15 проб, дифрактометр Bruker D2 PHASER). Исследование микрочастиц в пробах осуществлялось методом растровой электронной сканирующей микроскопии (154 частицы в 8 пробах, микроскоп Hitachi S-3400N с ЭДС приставкой Bruker XFlash 4010). Разделение нерастворимого осадка снежного покрова на гранулометрические фракции выполнялось ситовым методом (10 проб, набор стандартных сит).

Нерастворимый осадок (21 проба) и жидкая фаза снежного покрова (17 проб) исследованы на содержание 58 химических элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), определен ионный состав жидкой фазы снежного покрова (9 проб) в химико-аналитическом центре «Плазма» (г. Томск).

По полученным результатам производился расчет эколого-геохимических показателей: пылевая нагрузка (P_n), коэффициент концентрации (K_c), суммарный показатель загрязнения (Z_c), коэффициент обогащения (КО) согласно опубликованным работам (Саега и др., 1990; Касимов и др., 2012; 2016). В соответствии с учебным пособием (Михальчук и Языков, 2015) производилась статистическая обработка результатов в ПО «Statistica». Построение графических материалов по пылевой нагрузке осуществлялось в ПО «Surfer» (метод Natural Neighbor) и ПО «Corel Draw». Величины пылевой нагрузки оценивались по грациям, опубликованным в научных работах (Геохимия ..., 1990; Касимов и др., 2012; Таловская, 2022). Фоновые уровни пылевой нагрузки и содержаний химических элементов в пробах приняты по данным сотрудников отделения геологии ТПУ (Шатилов, 2001; Языков, 2006; Филимоненко, 2015; Таловская, 2022).

Научная новизна работы:

1. Выявлены закономерности распределения уровней пылевой нагрузки по мере удаления от цементных заводов г. Топки и г. Искитим с учетом господствующего направления ветра. Определено, что основная масса нерастворимого осадка снежного покрова преимущественно состоит из фракции 40–100 мкм, отражающая общую специфику его гранулометрического состава.

2. Установлены зависимости накопления элементов, отражающие геохимические особенности воздействия цементного производства, в нерастворимом осадке снежного покрова и природно-техногенных материалах, используемых на

цементных заводах г. Топки и г. Искитим. Изучены особенности фракционного состава (40–100, 20–40, <20 мкм) индикаторных химических элементов в нерастворимом осадке снегового покрова.

3. Даны количественные оценки содержаний минералов и техногенных образований, характеризующие особенности минерально-вещественного состава нерастворимого осадка снегового покрова из зоны влияния цементных заводов г. Топки и г. Искитим. Предложены индикаторные показатели отношений макроэлементов (Ca/Si и Ca/Al), содержащихся в микрочастицах нерастворимого осадка снегового покрова, для определения специфики воздействия цементного производства на среду обитания.

Практическая значимость работы заключается в установлении специфики антропогенного воздействия цементных заводов на эколого-геохимическую обстановку прилегающих территорий на основе выявленных пространственных изменений пылевой нагрузки, геохимических взаимосвязей между нерастворимым осадком снегового покрова и сырьевыми материалами, количественных показателей его минерально-вещественного состава.

Результаты научных исследований могут быть применены природоохранными органами Кемеровской и Новосибирской областей, отделами охраны окружающей среды цементных заводов в качестве основы для планирования и проведения экологического мониторинга, разработки и принятия мер для снижения негативного влияния на атмосферный воздух.

Материалы диссертационной работы использованы при проведении лекционных занятий по курсу «Экологический мониторинг» для бакалавров и магистров, обучающихся по направлению «Экология и природопользование» в отделении геологии Инженерной школы природных ресурсов ТПУ.

Достоверность защищаемых положений обеспечена достаточным объемом фактического материала, представленного статистически значимым количеством проб, отобранных, подготовленных по единым апробированным методикам, проанализированных современными высокочувствительными методами анализа в аккредитованных лабораториях, обработкой данных статистико-математическими методами, анализом литературы по теме исследования.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы, представлены на 27 Международных и Всероссийских научных конференциях, симпозиумах, совещаниях студентов и молодых ученых, в том числе Международный научный симпозиум студентов, аспирантов и молодых ученых им. академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2016 – 2023 гг.); Международный научный форум студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2018» (г. Москва, 2018 г.), Международная научная студенческая конференция «Экология России и сопредельных территорий» (г. Новосибирск, 2016-2018 гг.), Международная молодежная экологическая научная конференция «Экогеология-2019» (г. Санкт-Петербург, 2019 г.), XVIII Всероссийская конференция-конкурс студентов и аспирантов «Актуальные проблемы

недропользования» (г. Санкт-Петербург, 2020 г.), III Байкальская международная научная конференция «Снежный покров, атмосферные осадки, аэрозоли: химия и климат» (г. Иркутск, 2021 г.), VI Международная конференция «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека» (г. Томск, 2021 г.), Всероссийская конференция с международным участием «Геохимия окружающей среды» (г. Москва, 2022 г.); Конференция «Аэрозоли Сибири» (г. Томск, 2019–2021 гг.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 25 работ, из них 4 статьи в изданиях, индексируемых международными базами данных Web of Science и Scopus, и рекомендованных ВАК Минобрнауки России.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения и списка литературы. Рукопись изложена на 150 страницах машинописного текста, включающего 44 рисунка и 37 таблиц. Список литературы включает 135 источников, из которых 37 на иностранном языке.

Глава 1 посвящена современным научным исследованиям загрязнения компонентов природной среды на территориях с размещением цементных заводов и влияния их выбросов на здоровье населения.

В главе 2 описаны природно-климатические и геоэкологические условия районов расположения цементных заводов г. Топки и г. Искитим.

Глава 3 отражает методическую часть исследований, в которой описаны полевые и камеральные этапы работы, включая лабораторно-аналитические методы и методику обработки полученных данных.

В главе 4 изложены результаты по пылевой нагрузке, характере ее распределения в зонах влияния цементных заводов.

Глава 5 содержит данные об общих и специфичных геохимических характеристиках состава нерастворимого осадка снегового покрова в зонах влияния цементных заводов и об их взаимосвязи с сырьевыми компонентами и добавками, применяемыми для производства цемента.

В главе 6 приводятся результаты изучения минерально-вещественных характеристик состава нерастворимого осадка снегового покрова для определения аэротехногенного влияния цементных заводов.

В заключении представлены основные выводы и рекомендации.

Личный вклад автора заключается в планировании, организации и выполнении всех работ по отбору, подготовке и аналитическом изучении проб снегового покрова в лабораториях МИНОЦ «Урановая геология» (ТПУ); интерпретации полученных результатов на основе определения эколого-геохимических показателей, статистической обработке полученного массива данных, построении карта-схем. Личный вклад автора также включает формулировку цели, задач, основных положений и написание текста диссертации по плану, согласованному с научным руководителем.

Благодарности. Автор выражает огромную благодарность научному руководителю профессору, д.г.-м.н. А.В. Таловской за поддержку и всестороннюю

помощь в подготовке диссертационной работы. Признательность автор выражает профессору, д.г.-м.н. Е.Г. Язикову, профессору, д.б.н. Н.В. Барановской, профессору, д.г.-м.н. С.И. Арбузову, профессору, д.г.-м.н. Рихванову Л.П., профессору, д.г.-м.н. О.Г. Савичеву, профессору, д.г.-м.н. Н.В. Гусевой за ценные советы при обсуждении работы. Отдельную признательность автор выражает научным сотрудникам Института нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН к.г.-м.н. А.Ю. Девятовой, к.г.-м.н. А.В. Еделеву, Тюменского государственного университета к.г.-м.н. Е.А. Филимоненко за помощь в отборе и подготовке проб снегового покрова. Автор благодарен за содействие в проведении лабораторных исследований в МИНОЦ «Урановая геология» профессорско-преподавательскому составу отделения геологии ТПУ: старшему преподавателю, к.г.-м.н. С.С. Ильенку при работе на электронном сканирующем микроскопе, доценту, к.г.-м.н., Б.Р. Соктоеву – на порошковом дифрактометре, доценту, к.х.н. Н.А. Осиповой и к.г.-м.н. Е.А. Филимоненко – на атомно-абсорбционном спектрометре. Автор выражает глубокую благодарность за проведение исследований химического состава проб аналитикам ядерно-геохимической лаборатории ТПУ А.Ф. Судыко и Л.В. Богутской, аналитикам и директору ХАЦ «Плазма» Н.В. Федюниной. Благодарность автор также выражает к.г.-м.н., начальнику сектора литологии и лаборатории седиментологии Управления лабораторных исследований керна АО «ТомскНИПИнефть» М.В. Шалдыбину за внешний контроль результатов рентгеновской дифрактометрии.

ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

ПОЛОЖЕНИЕ 1. *В радиусе до 1 км от цементных заводов г. Искитим и г. Топки средние уровни пылевой нагрузки составляют 380 и 1905 мг/(м²·сут.), а при удалении на расстояние от 1 до 3 км уровни нагрузки снижаются и достигают в среднем 120 и 335 мг/(м²·сут.), соответственно. Общей спецификой гранулометрического состава нерастворимого осадка снегового покрова является преобладание фракции 40–100 мкм (> 75 %) на разных расстояниях от источников выбросов.*

В районах размещения цементных заводов юга Западной Сибири значения пылевой нагрузки изменяются в широких диапазонах (таблица 1) (Talovskaya, Volodina, 2019; Volodina et al., 2022; Таловская, 2022). В районе расположения завода г. Топки величины пылевой нагрузки изменяются от 75 до 4600, а завода г. Искитим – от 57 до 1050 мг/(м²·сут.).

Выявлена экспоненциальная зависимость уменьшения пылевой нагрузки в 3–6 раз по мере удаления от заводов в север-северо-западном направлении на расстоянии до 3 км. Выделены при этом две области с различным уровнем пылевой нагрузки: первая – в радиусе до 1 км; вторая – от 1 до 3 км (рисунок 1).

В зоне влияния завода г. Топки, в пределах до 1 км и 1–3 км, соответственно, формируется очень высокий и высокий уровни пылевой нагрузки по градации относительно фона. Зона влияния цементного завода г. Искитим до 1 км

характеризуется высоким уровнем, а на расстоянии 1–3 км – средним уровнем пылевой нагрузки (рисунок 2).

Таблица 1 – Уровни пылевой нагрузки (P_n) в зонах влияния цементных заводов

Цементный завод	Расстояние от завода	P_n , мг/(м ² ·сут.)	Уровень загрязнения	
			по градации относительно фона (Таловская, 2022)	по общепринятой градации (Геохимия ..., 1990)
г. Топки	до 1 км	$1904 \pm 920 \left(\frac{516}{4616} \right)$	очень высокий	очень высокий
	1–3 км	$335 \pm 187 \left(\frac{75}{1077} \right)$	высокий	средний
г. Искитим	до 1 км	$382 \pm 117 \left(\frac{60}{1028} \right)$	высокий	средний
	1–3 км	$121 \pm 19 \left(\frac{57}{185} \right)$	средний	низкий

Примечание: среднее ± стандартная ошибка $\left(\frac{\text{мин}}{\text{макс}} \right)$

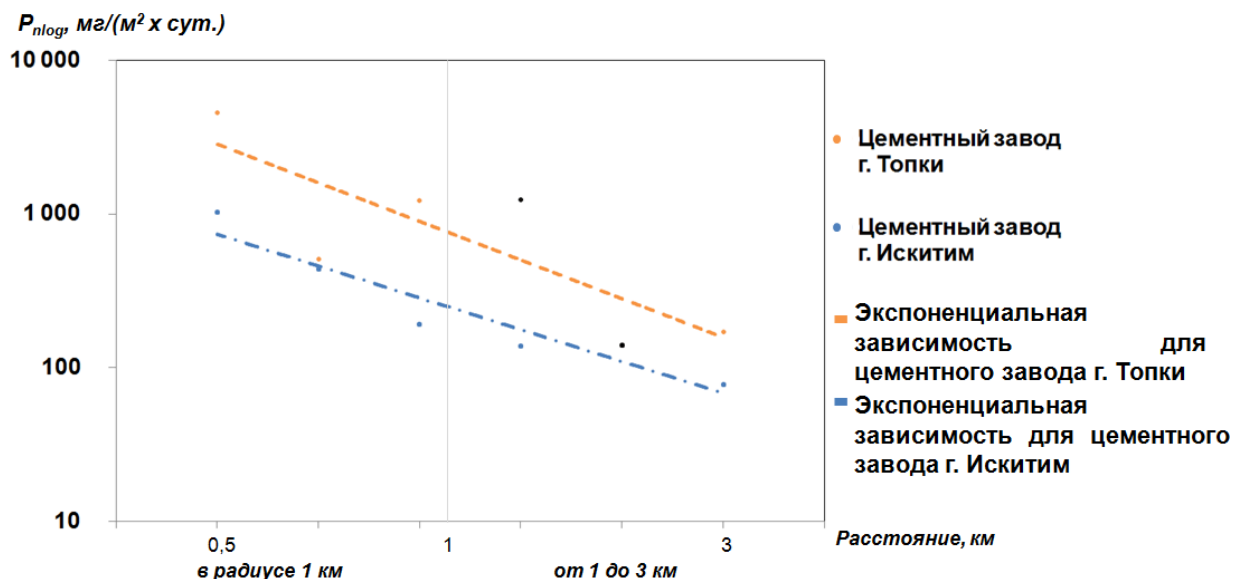


Рисунок 1 – Экспоненциальная зависимость снижения пылевой нагрузки в районах размещения цементных заводов в радиусе до 3 км

В работе В.Ф. Рапуты с соавторами (2017, 2019 гг.) показано, что максимум выпадений неорганической пыли на снеговой покров происходит в 450 м от источников выбросов цементного завода г. Искитим. Наибольшее распространение пыли при этом наблюдалось в северо-западном направлении вдоль долины р. Бердь.

Некоторыми исследователями установлено, что максимальные выпадения пыли со стороны разных цементных заводов происходят на расстоянии от 500 до 1000 м от источников (Соромотин, 2008; Щербатов и др., 2014; Турбина, 2016). При

этом, среднее значение уровня пылевой нагрузки в зоне влияния цементных заводов г.Топки и г. Искитим в 2–8 раз выше средних величин нагрузки в районах расположения заводов по производству бетонных и железобетонных конструкций ($83 \text{ мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут.})$) и кирпичных заводов ($297 \text{ мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут.})$) в г. Томске (Языков и др., 2010; Филимоненко, 2015; Таловская, 2022).

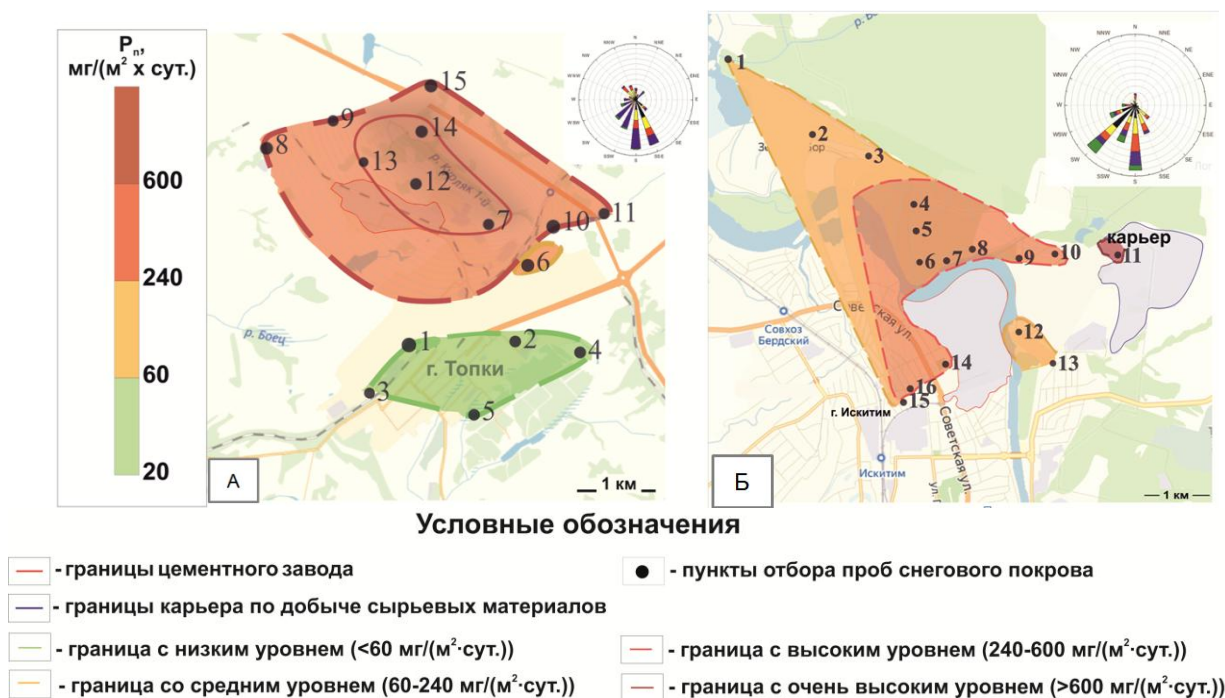


Рисунок 2— Карта-схема распределения пылевой нагрузки в зонах влияния цементных заводов: а) г. Топки; б) г. Искитим (основа google-карты, «роза» ветров приведена для зимнего периода; градация по уровню пылевой нагрузки – Таловская, 2022)

Гранулометрические особенности нерастворимого осадка снегового покрова в зонах влияния изучаемых цементных заводов проявляются в преобладании фракции 40–100 мкм, процентное содержание которой варьирует от 75,5 до 96,6 % (рисунок 3). По литературным данным размер зерен цемента после помола колеблется от долей до 100 мкм, при средних размерах зерен портландцемента 40 мкм на отечественных заводах (Комар, 1988; Йохан и Штарк, 2008; Классен, 2012). Возможно предположить, что гранулометрический состав нерастворимого осадка снегового покрова формируется частицами помола цемента.

На расстоянии до 1 км от заводов нерастворимый осадок снегового покрова представлен в среднем на 79,3 – 91,2 % фракцией 40–100 мкм, а на более мелкие фракции 20–40 мкм и <20 мкм приходится 5,1 – 15,7 % и 0,4 – 2,2 %, соответственно. По мере удаления от границ заводов на расстояние до 3 км сохраняется преобладание фракции 40–100 мкм (93,3 – 96,6 %), а доля мелких фракций снижается в нерастворимом осадке. В пробах из районов расположения карьеров по добыче сырьевых материалов выявлено преобладание крупных фракций (от 100 до 1000 мкм).

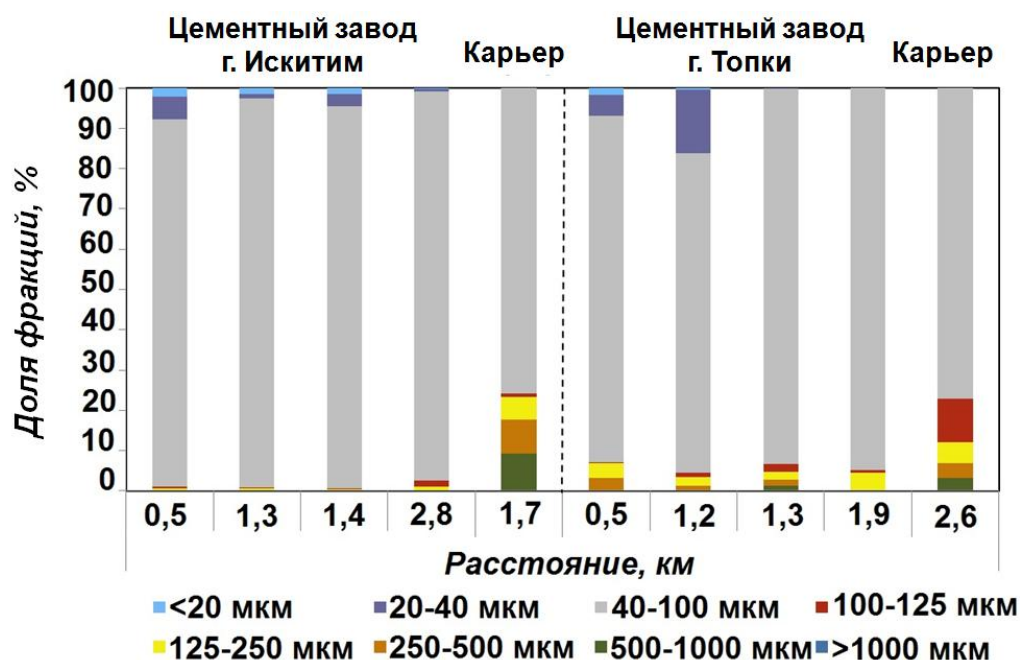


Рисунок 3 – Распределение гранулометрических фракций нерастворимого осадка снегового покрова в зонах влияния цементных заводов

Таким образом, получены данные о характере распределения пылевой нагрузки и восьми гранулометрических фракций нерастворимого осадка снегового покрова в радиусе до 3 км от цементных заводов.

ПОЛОЖЕНИЕ 2. *Геохимическая специализация нерастворимого осадка снегового покрова в зоне влияния цементных заводов определяется преимущественно элементным составом техногенных добавок, а в отдельных случаях природных компонентов, применяемых при производстве цемента. В зоне влияния цементных заводов г. Топки и г. Искитим характерный спектр химических элементов в нерастворимом осадке снегового покрова на 35–40 % связан с фракциями 20–40 и <20 мкм, и 40–45 % – с фракцией 40–100 мкм, соответственно.*

Геохимические особенности нерастворимого осадка снегового покрова в зонах влияния цементных заводов г. Топки и г. Искитим определяются уровнями накопления макро- и микроэлементов, включая тяжелые металлы и металлоиды, радиоактивные и редкоземельные, превышающие фон от 2 до 30 раз (рисунок 4) (Talovskaya, Volodina, 2019; Volodina et al., 2022; Таловская, 2022).

Установлено формирование геохимических связей между содержанием химических элементов в нерастворимом осадке и сырьевых материалах (природные и техногенные добавки, карбонатный компонент), подтвержденных корреляционным анализом (рисунок 5–10). Выявлены также особенности в распределении химических элементов по гранулометрическим фракциям нерастворимого осадка (рисунок 11). Эти результаты указывают на факторы, определяющие геохимическую

специализацию нерастворимого осадка снегового покрова на территориях, прилегающих к цементным заводам.

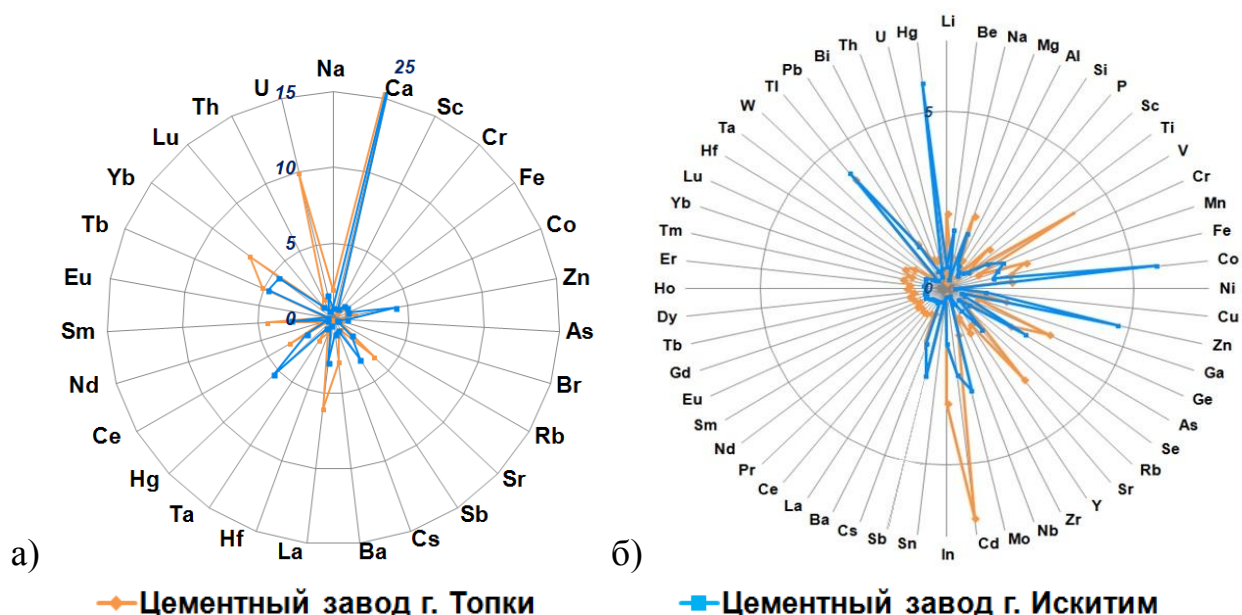


Рисунок 4 – Содержание химических элементов в нерастворимом осадке снегового покрова относительно фона в зонах влияния цементных заводов: а) ИНАА; б) ИСП-МС (Hg – ААСМ; на оси У – коэффициенты концентрации)

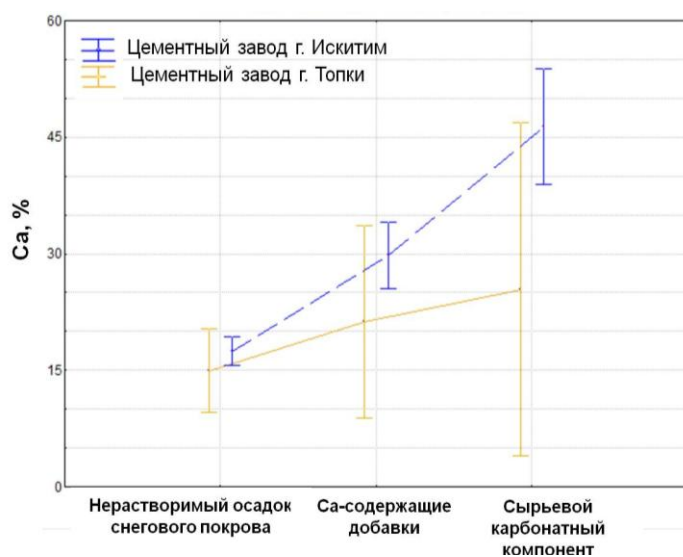


Рисунок 5 – Содержания Са в системе «нерастворимый осадок снегового покрова – сырьевые материалы»

В системе «нерастворимый осадок снегового покрова – техногенные добавки» выявлены значимые корреляционные связи между лантаноидами ($r \approx$ от 0,56 до 0,99,

Общими геохимическими индикаторами состава нерастворимого осадка снегового покрова являются Са и лантаноиды (La, Ce, Sm, Tb, Yb), уровни содержания которых превышают фон в 20–30 и 2–7 раз, соответственно (Talovskaya, Volodina, 2019; Volodina et al., 2022; Таловская, 2022).

Определено формирование достоверно значимых геохимических связей между содержанием Са в нерастворимом осадке снегового покрова и известняке, как основного сырьевого компонента для производства цемента, и Са-содержащих добавках – шлак, флюоритовая руда, гипс ($r \approx$ от 0,49 до 0,88, при $p < 0,05$, нижняя критическая граница $r \approx 0,44$) (рисунок 5).

при $p < 0,05$), основной вклад в поступление которых вносят шлак и углеотходы, используемые при производстве цемента (рисунок 6).

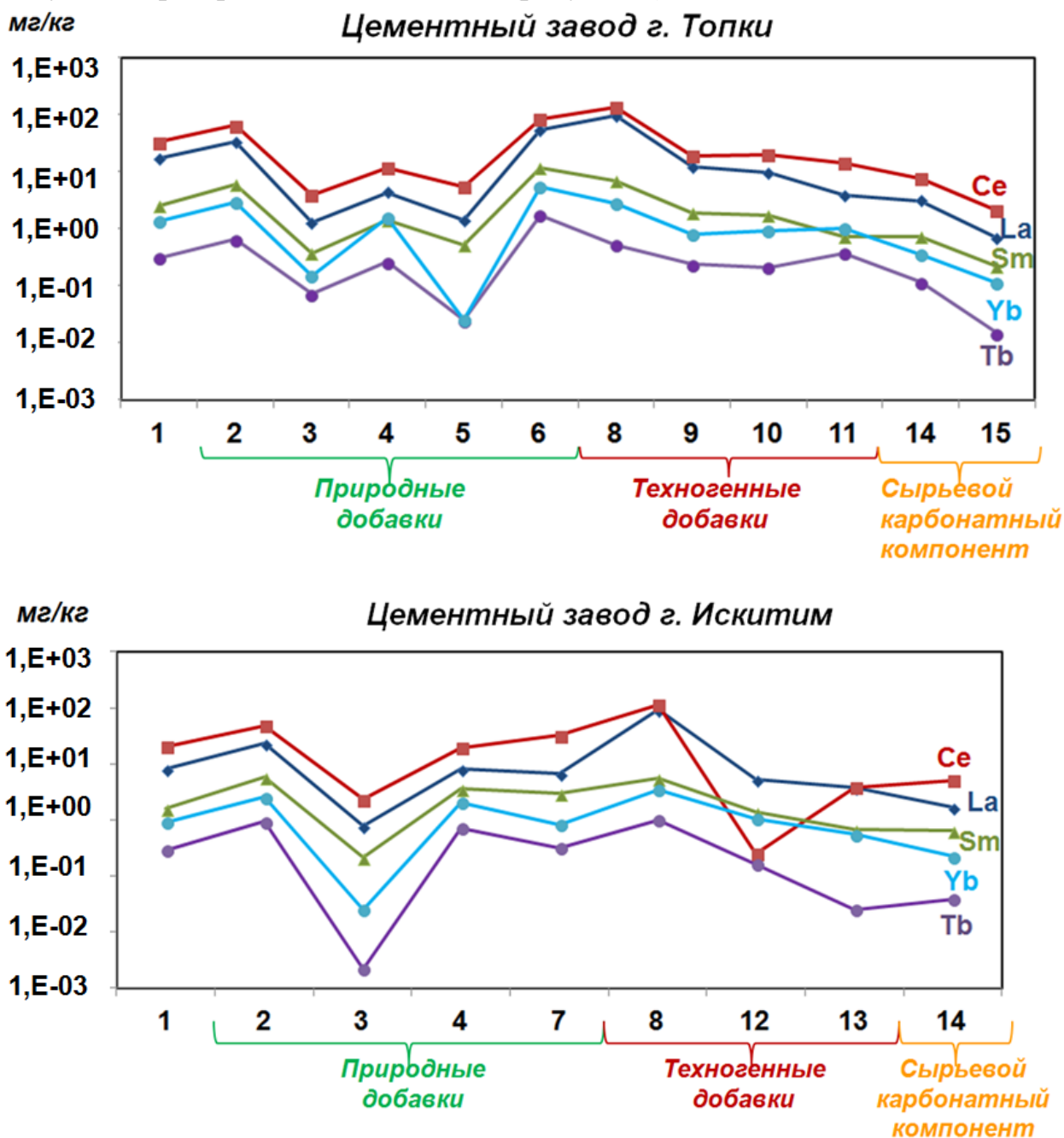


Рисунок 6 – Содержания группы лантаноидов (La, Ce, Sm, Tb, Yb) в нерастворимом осадке снегового покрова и сырьевых материалах, применяемых для производства цемента (1 – нерастворимый осадок снегового покрова; 2 – глина; 3 – гипс; 4 – флюоритовая руда; 5 – гематит; 6 – охра; 7 – кварцит; 8 – доменный шлак; 9 – трифолин; 10 – углеотходы; 11 – шлак медеплавильный; 12 – пиритные огарки; 13 – электродный бой; 14 – известняк; 15 – известняк без примесей; 16 – цемент; 17 – пыль с электрофильтров; 18 – цементная пыль, Язиков, 2006)

Проведенные нами исследования также выявили спектр химических элементов в нерастворимом осадке, характеризующий специфику геохимического воздействия каждого изучаемого цементного завода (Talovskaya, Volodina, 2019; Volodina et al., 2022; Таловская, 2022). Нерастворимый осадок снегового покрова в зоне влияния завода г. Топки характеризуется повышенными уровнями накопления U, V, Cd, Sr относительно фона (3–10 фонов). Высокая корреляционная связь выявлена между содержаниями Sr в нерастворимом осадке и природных добавках ($r \approx 0,53$ при $p < 0,05$). Содержания элементов-индикаторов (U, V, Cd, Sr, Co, Zn, As, Mo, Sb, Hg) в нерастворимом осадке близки к уровням их накопления в цементе, пыли с электрофильтров изучаемого завода и цементной пыли (рисунок 7). Поступление U и Th в снеговой покров, вероятно, связано с применением шлака, углеотходов и глины в технологическом процессе, поскольку выявлены сильные корреляционные связи между содержаниями элементов в нерастворимом осадке и техногенными и природными добавками ($r \approx$ от 0,47 до 0,94 при $p < 0,05$) (рисунок 8).

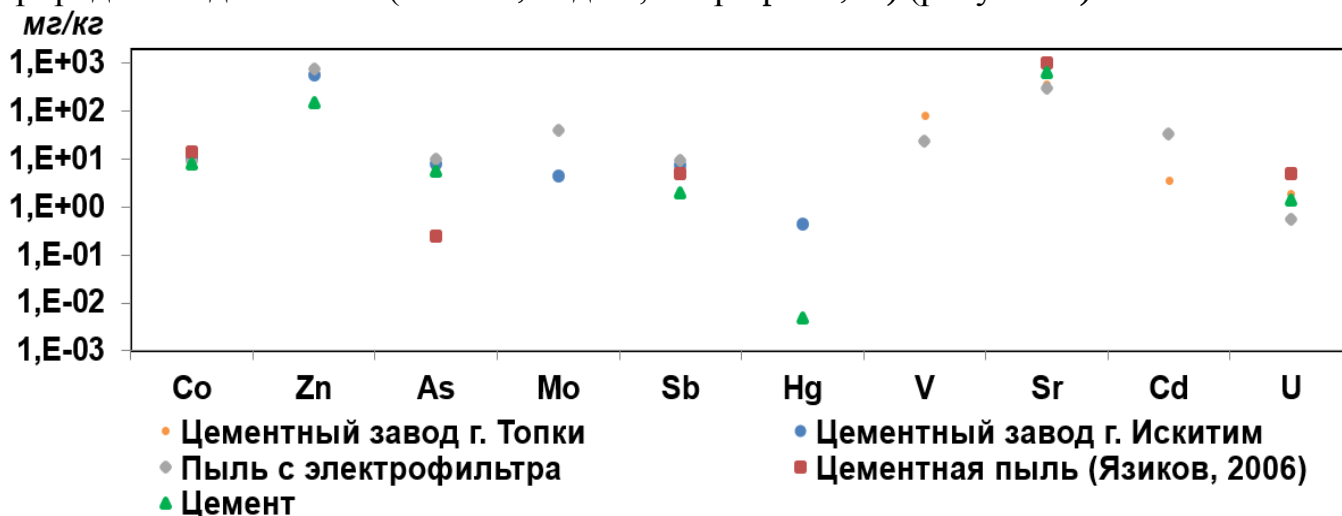


Рисунок 7 – Содержания U, V, Cd и Sr в нерастворимом осадке снегового покрова в зоне влияния цементного завода г. Топки и г. Искитим, пыли с электрофильтров, цементе и цементной пыли

Геохимическая специфика нерастворимого осадка снегового покрова в зоне влияния завода г. Искитим определяется содержаниями Co, Hg, Zn, Sb, Mo, As, которые превышают фон в 2–6 раз (рисунок 4). Установлены геохимические ассоциации элементов-индикаторов (Co – As, $r \approx 0,57$; Mo – As, $r \approx 0,58$; Mo – Sb, $r \approx 0,85$). В нерастворимом осадке снегового покрова, пыли с электрофильтров, цементе и цементной пыли, при этом, выявлены близкие уровни содержания Co, Zn, Sb и As.

В системах «нерастворимый осадок снега – техногенные и природные добавки» определены значимые корреляционные связи для таких тяжелых металлов и металлоидов, как As, Zn, Co, Sb ($r \approx$ от 0,59 до -0,94). Установлено, что пиритные огарки, используемые при производстве цемента, наиболее обогащены As, Zn, Co и Sb в сравнении с другими техногенными добавками, применяемыми на заводе (рисунок 9). Поступление Co и Sb в снеговой покров также может быть связано с

использованием флюоритовой руды, поскольку уровни их накопления статистически незначимо отличаются в нерастворимом осадке и добавках ($p > 0,1$ критерии Манна-Уитни и Колмогорова-Смирнова).

Одним из источников поступления Hg в окружающую среду является цементная промышленность, на долю которой приходится 10,5 % выбросов ртути в атмосферный воздух (Global Mercury Assessment, 2018). По данным Е.П. Янина (2004 г.), основное количество Hg в технологический процесс поступает в результате применения корректирующих добавок, в частности, пиритных огарков.

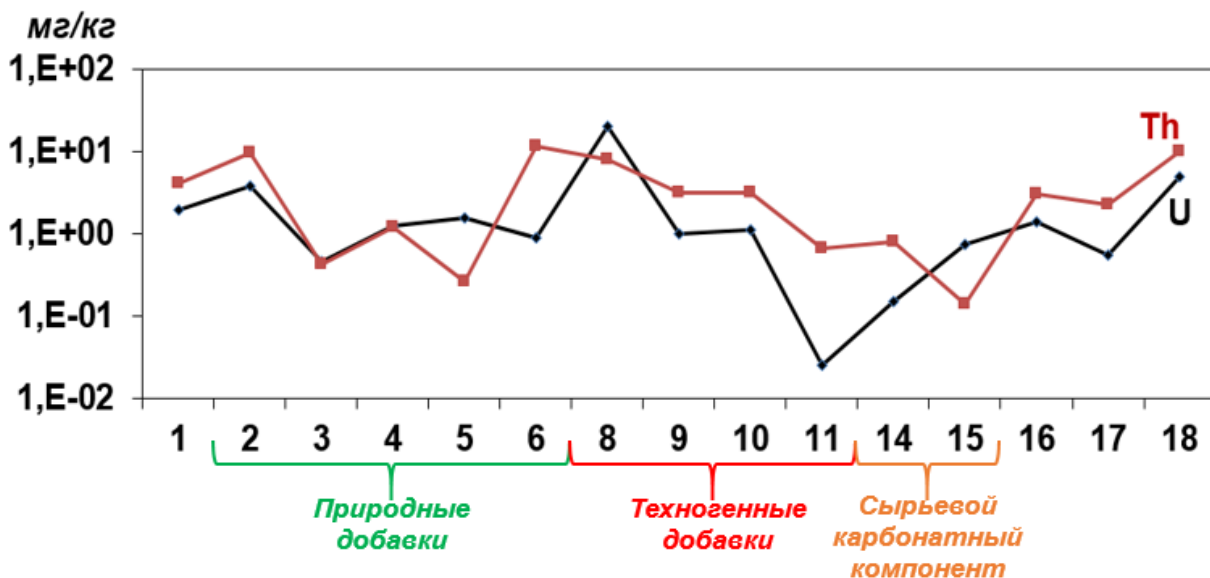


Рисунок 8 – Содержание U и Th в нерастворимом осадке снегового покрова в зоне влияния цементного завода г. Топки (1–15 – см. рис. 6; 16 – цемент; 17 – пыль с электрофильтров; 18 – цементная пыль, Язиков, 2006)

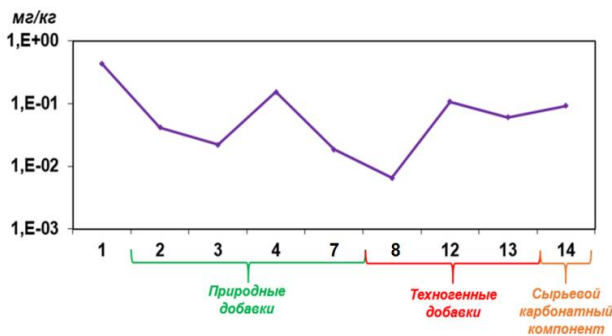


Рисунок 9 – Содержания Hg в нерастворимом осадке снегового покрова в зоне влияния цементного завода г. Искитим и сырьевых материалах (1 – нерастворимый осадок; 2 – глина; 3 – гипс; 4 – флюоритовая руда; 7 – кварцит; 8 – доменный шлак; 12 – пиритные огарки; 13 – электродный бой; 14 – известняк)

В нерастворимом осадке снегового покрова из зоны влияния цементного завода г. Искитим содержания Hg превышают фон в среднем в 5 раз. Пиритные огарки наиболее обогащены ртутью среди других добавок (рисунок 9). Определены корреляционные связи между содержанием Hg в нерастворимом осадке и техногенных добавках ($r \approx 0,96$). В пробах нами выделены изоморфная (36,1 %), сульфидная (11,2 %) и физически свободная (11,3 %) формы нахождения ртути.

Установлено, что в системе «нерастворимый осадок снега – снеготалая вода» большинство изученных элементов на 38–99 % находятся во взвешенной форме.

Элементы-индикаторы (As, Sb, Cd, Zn, Hg, Sr, Mo, Co), выделенные в нерастворимом осадке снегового покрова из зоны влияния цементных заводов, являются характерными для состава выбросов цементных производств согласно справочнику по наилучшим доступным технологиям (ИТС-6, 2022) и литературным данным (Геохимия ..., 1990).

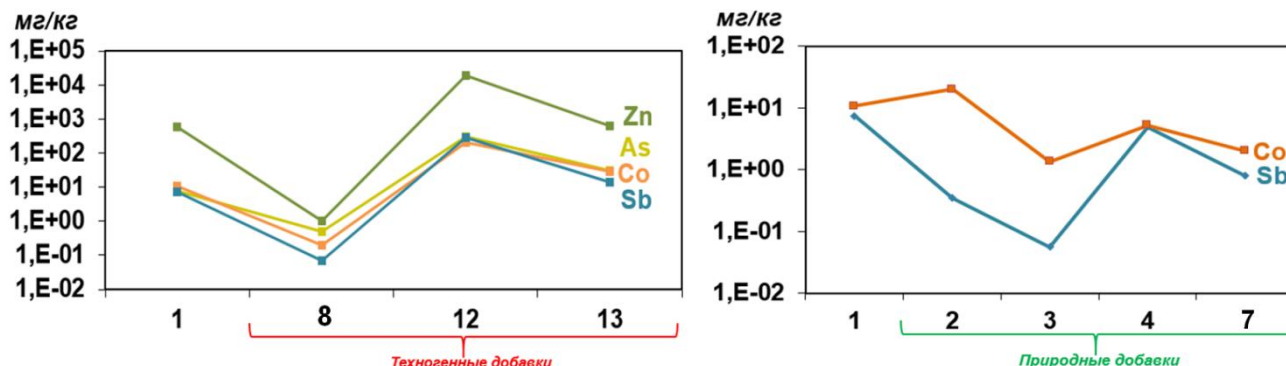


Рисунок 10 – Содержания элементов-индикаторов (As, Zn, Co, Sb) в нерастворимом осадке снегового покрова в зоне влияния цементного завода г. Искитим и корректирующих добавках (1 – нерастворимый осадок; 2 – глина; 3 – гипс; 4 – флюоритовая руда; 7 – кварцит; 8 – доменный шлак; 12 – пиритные огарки; 13 – электродный бой)

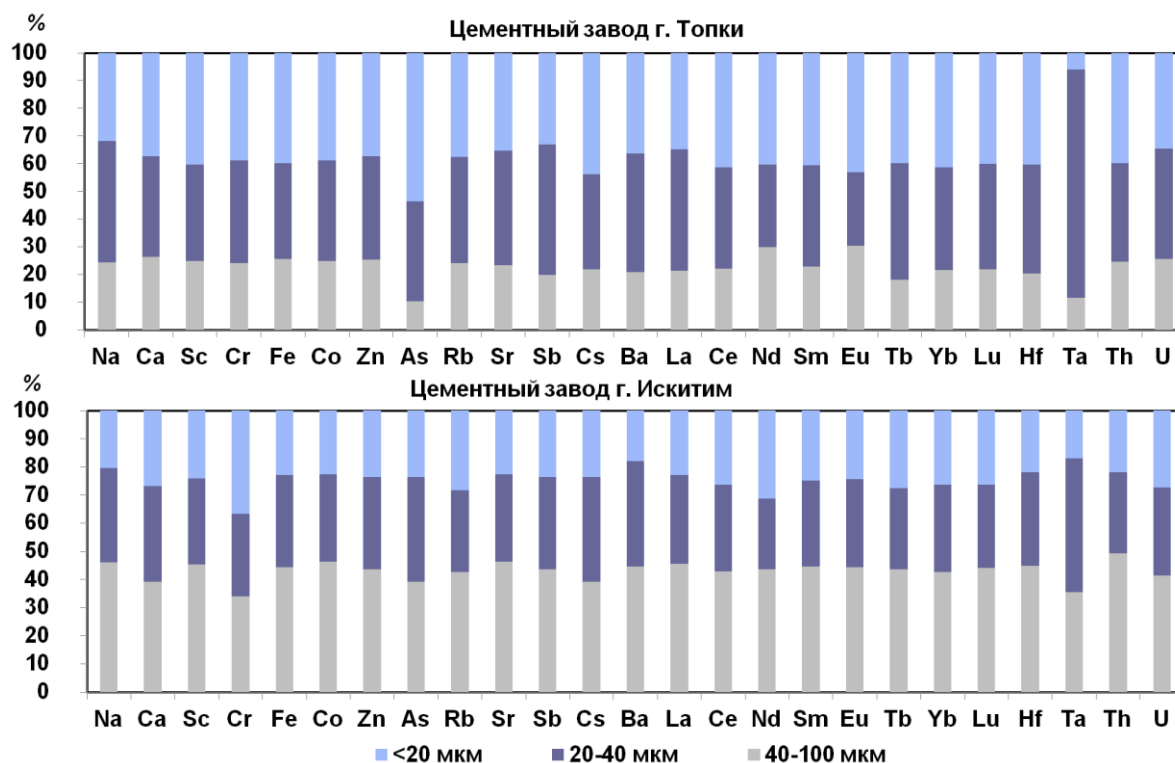


Рисунок 11 – Распределение химических элементов по гранулометрическим фракциям (40–100, 20–40 и <20 мкм) нерастворимого осадка снегового покрова в районах размещения цементных заводов

Анализ полученных результатов с опубликованными данными позволил выявить некоторые общие и характерные геохимические особенности компонентов

природной среды в районах размещения заводов. В нерастворимом осадке снега и растительности (мхи и лишайники) около цементного завода в Якутии обнаружены повышенные содержания V, Cr, Pb, Co и Zn (Соромотин, 2008). Почвогрунты в районе расположения завода в Новороссийске характеризуются высокими концентрациями Pb, Sr, Ag, Cu, Zn, Ga, Sn и Yb (Пашкевич и Алексеенко, 2015).

Выполнялся анализ распределения химических элементов по гранулометрическим фракциям (40–100, 20–40 и <20 мкм) в нерастворимом осадке снегового покрова в зоне влияния изучаемых цементных заводов, которые наиболее репрезентативны по процентному содержанию в пробах (в среднем 91,6, 3,9 и 1,3 %, соответственно). В радиусе до 3 км от заводов г. Топки и г. Искитим в нерастворимом осадке снегового покрова основная масса элементов-индикаторов сконцентрирована на 35–40 % в мелких фракциях (20–40 и <20 мкм) и 40–45 % – в крупных частицах (40–100 мкм), соответственно (рисунок 11).

По коэффициенту обогащения (КО) элементами-индикаторами фракций нерастворимого осадка снегового покрова (40–100, 20–40 и <20 мкм) из районов размещения заводов относительно состава верхней части континентальной земной коры (Касимов и др., 2015; Григорьев, 2003) выделяются несколько групп элементов: Ca, Zn, Sb (КО > 10) – сильно концентрирующиеся; Sr, Ce, Co, As, U (1,5 < КО < 10) – концентрирующиеся, что указывает на антропогенные источники их поступления. Спектр лантаноидов (La, Sm, Tb, Yb) характеризуется КО < 1,5, что указывает на обеднение фракций данными элементами.

Таким образом, определены геохимические связи между химическим составом сырьевых материалов (природные и техногенные добавки, карбонатный компонент), применяемых на производстве, и нерастворимого осадка снегового покрова в зоне влияния цементных заводов. Установлены особенности распределения химических элементов, отражающих воздействие заводов на окружающую среду, по гранулометрическим фракциям нерастворимого осадка снегового покрова.

ПОЛОЖЕНИЕ 3. *По данным количественной оценки минерально-вещественного состава нерастворимого осадка снегового покрова в зоне влияния цементных заводов установлены соотношения кальцита (59–94 %) и техногенных образований цементного клинкера (2–29 %). Характерной особенностью при этом является наличие микрочастиц, в которых отношения содержаний макроэлементов Ca/Si и Ca/Al более 4, при фоне 0,1–0,2 ед.*

В процессе производства цемента, на стадии обжига и спекания клинкера (1000 – 1450 °С), происходит образование техногенных минеральных образований – браунмиллерита (кальциевый феррит или бурый миллерит) и хатрурита (алит), которые определяют быстроту твердения и прочность цемента (Бутт, 1967; Беседин, 2004; Штарк и Йохен, 2008). Техногенные образования могут поступать в окружающую среду в результате технологических процессов и тем самым являться индикаторами аэротехногенного загрязнения прилегающих территорий к цементным заводам. В этой связи, необходимо выполнить оценку минерально-вещественного

состава нерастворимого осадка снегового покрова для идентификации в окружающей среде продуктов производства цементных заводов.

Нами установлено, что основу нерастворимого осадка снегового покрова составляют кальцит и техногенные образования (браунмиллерит и хатрурит), которые выделены как минералы-индикаторы, характеризующие влияние цементных заводов (Talovskaya, Volodina, 2019; Volodina et al., 2022; Таловская, 2022).

Выполнены количественные оценки соотношений кальцита и техногенных минеральных образований в нерастворимом осадке снегового покрова (таблица 2). Определено, что кальцит, как главный компонент карбонатного сырья, доминирует над техногенными образованиями. Соотношение этих минеральных образований существенно не различается в нерастворимом осадке снегового покрова на территориях, прилегающих к заводам г.Топки и г. Искитим. Сходство минерального состава проб в районах исследования обусловлено однообразными технологиями производства и сырьевыми компонентами, применяемыми на заводах.

Таблица 2 – Минеральный состав нерастворимого осадка снегового покрова в зонах влияния цементных заводов г. Искитим и г. Топки, %

Минерал	Цементный завод г. Топки	Цементный завод г. Искитим
Кальцит (CaCO_3)	79,9 (62,3 – 94,2)	75,9 (59,2 – 91,7)
Кварц (SiO_2)	4,5 (3,2 – 6,6)	4,2 (1,7 – 6)
Техногенные минералы цементного клинкера: Браунмиллерит ($\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_5$) Хатрурит ($\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$)	7,2 (2,5 – 15,0) 29,3	6,7 (3,3 – 11,4) 27,6 (26,6 – 28,5)
Альбит ($\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$)	6,3	-
Мусковит ($\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$)	3,4	-
Магнезит (MgCO_3)	9,2	6
Кристаллическая фаза	82,3 (80,3 – 83,4)	86,4 (82,4 – 90)
Аморфная фаза	17,7 (16,6 – 19,7)	13,6 (10 – 17,6)

Примечание: среднее (мин-макс); «-» – не обнаружено

По данным электронной сканирующей микроскопии нерастворимый осадок снегового покрова состоит преимущественно из микрочастиц кальциевого состава. Нами установлено, что Са-содержащие микрочастицы являются индикаторными в нерастворимом осадке, характеризующими влияние цементных заводов (Talovskaya, Volodina, 2019; Volodina et al., 2022; Таловская, 2022).

На основе элементного состава, микрочастицы разделены на три вида. Первый – кальциевые микрочастицы (масс.%. Са – 36,7; О – 43,9), представляющие собой вероятно кальцит (?), с частотой встречаемости 16 %. Второй вид – кальций-железистые микрочастицы (масс.%. Са – 13,5; Fe – 35,6), которые отличаются

высоким содержанием железа и, вероятно, представляют собой кальциевые ферриты (браунмиллерит?), с частотой встречаемости 33,5 %. По литературным данным (Magiera et al., 2011), микрочастицы кальциевых ферритов присутствуют в пыли цементных производств. Третий вид – кальциевые микрочастицы с примесями различных металлов (масс. %: Zn – 14,3; Sr – 1,1; Ba – 20; La – 4,6; Ce – 8,7; Cr – 7,5; Sn – 28; Cu – 14,7; Ti – 0,8; Pb – 23,5; Zr – 27,1; Bi – 10,7; Cd – 2,3), для которых частота встречаемости в сумме составляет 32,9 % (рисунок 12).

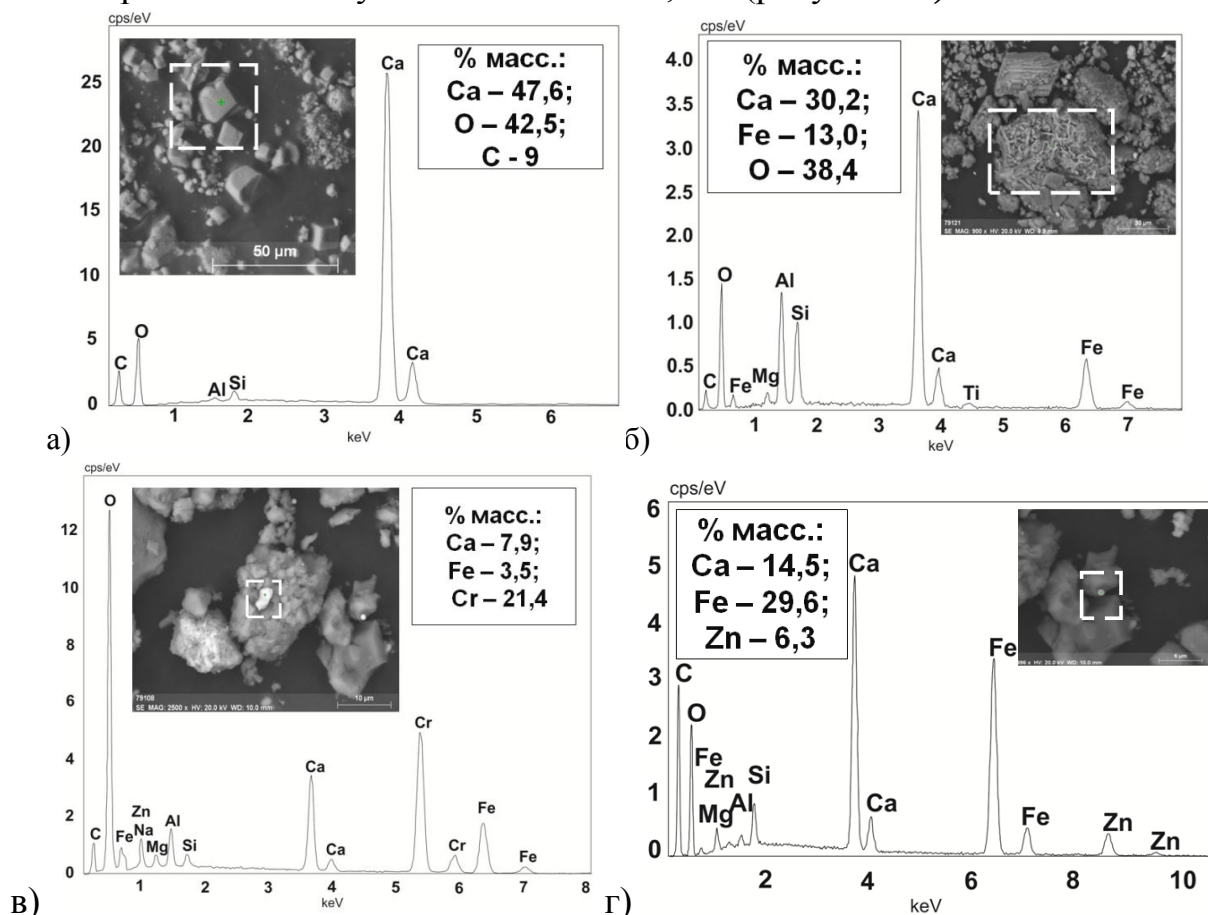


Рисунок 12 – Снимки микрочастиц в нерастворимом осадке снегового покрова из зоны влияния цементных заводов и их энергодисперсионные спектры: а) кальциевые; б) кальций-железистые; в, г) кальциевые с примесями металлов

Для идентификации выбросов твердых частиц от цементных заводов в окружающей среде предложены отношения макроэлементов (Ca, Si, Al), содержащихся в микрочастицах нерастворимого осадка снегового покрова (таблица 4). Выбор данных химических элементов обусловлен их преобладающим содержанием в составе микрочастиц. Кроме того, отношения оксидов макроэлементов используются в процессе производства цемента для приготовления оптимального состава сырьевой смеси (ИТС-6, 2022). Некоторыми исследователями также применяются отношения макроэлементов в составе микрочастиц отходов производства (Lanteigne et al., 2011; Saedi et al., 2023).

Установлено, что в нерастворимом осадке снегового покрова наиболее характерным показателем являются отношения Ca/Si и Ca/Al , уровни которых приняты по медианным значениям (> 4 ед.) при фоновых значениях 0,1–0,2 ед.

Индикаторное значение уровней отношений Ca/Si и Ca/Al в нерастворимом осадке снегового покрова подтверждается сравнительным анализом таких же отношений для микрочастиц в нерастворимом осадке из районов расположения предприятий других отраслей производства (таблица 3). Выявлено, что отношения Ca/Si и Ca/Al в 4 раза выше значений таких отношений для микрочастиц в нерастворимом осадке из фонового района.

Таблица 4 – Отношения Ca/Si и Ca/Al в микрочастицах нерастворимого осадка снегового покрова в зонах влияния предприятий на юге Западной Сибири и в фоновом районе

Район исследования	Ca/Si			Ca/Al		
	$\bar{x}$	SE	Me	$\bar{x}$	SE	Me
Цементный завод г. Топки	13,5	2,6	4,0	19,5	6,1	5,3
Цементный завод г. Искитим	16,5	6,3	4,5	16,2	4,7	3,7
Угледобывающий район (г. Междуреченск)*	0,9	0,7	0,2	0,8	0,4	0,3
ГРЭС (г. Мыски)*	0,2	0,1	0,001	0,3	0,1	0,001
Завод по производству бетонных и железобетонных конструкций (г. Томск)*	0,2	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1
ГРЭС (г. Томск)*	0,1	0,1	0,001	0,2	0,2	0,001
Кирпичные заводы (г. Томск)*	0,1	0,04	0,06	0,2	0,05	0,1
Фон*	0,2	0,1	0,001	0,1	0,09	0,001

Примечание: * – данные для обработки предоставлены А.В. Таловской; $\bar{x}$ – среднее; SE – стандартная ошибка среднего; Me – медиана

Таким образом, выявлены количественные показатели в соотношении природных и техногенных минеральных образований, характеризующие особенности состава нерастворимого осадка снегового покрова, и предложены отношения макроэлементов в микрочастицах, отражающие специфику влияния цементных заводов на среду обитания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В радиусе до 1 км в районах размещения цементных заводов юга Западной Сибири величины пылевой нагрузки варьируют от 57 до 4600 мг/(м²·сут.). При удалении на расстояние от 1 до 3 км от заводов уровни нагрузки снижаются в 3–6 раз. Нерастворимый осадок снегового покрова, при этом, состоит преимущественно из частиц размерами 40–100 мкм.

2. Геохимические особенности нерастворимого осадка снегового покрова связаны с использованием техногенных и природных добавок, а также сырьевого карбонатного компонента, которые применяются при производстве цемента.

Элементы-индикаторы, характеризующие геохимическую специфику состава нерастворимого осадка снегового покрова, на 35–40 % сконцентрированы во фракциях 20–40 и <20 мкм, на 40–45 % – во фракции 40–100 мкм.

3. В нерастворимом осадке снегового покрова определены диапазоны соотношений природных (кальцит: 59–94 %) и техногенных (браунмиллерит, хатрурит: 2–29 %) минеральных образований. Выделены три вида Са-содержащих микрочастиц в нерастворимом осадке, в которых величины отношений Са/Al и Са/Si составляют более 4 ед. Выполненные количественные оценки минерально-вещественного состава нерастворимого осадка снегового покрова отражают особенности аэротехногенного влияния цементных заводов на среду обитания.

В качестве рекомендаций, по результатам исследований, можно предложить использовать закрытые конвейеры, склады и элеваторы и современное обеспыливающее оборудование, укрытие/капсулирование операций, связанных с пылением для сокращения количества выбросов пыли на цементных заводах в соответствии со справочниками наилучших доступных технологий.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Основные публикации в рецензируемых изданиях, индексируемых в наукометрических базах Scopus и (или) Web of Science, и из перечня ВАК Минобрнауки России

1. Talovskaya, A. V. Macroelement and mineral-phase composition of particulate matter in the impacted area of cement production plant based on snow cover study (Kemerovo region) / A. V. Talovskaya, **D. A. Volodina**, E. G. Yazikov // Chemistry for Sustainable Development. – 2020. – № 27. – Pp. 180–189.
2. **Volodina, D. A.** Elemental composition of dust aerosols near cement plants based on the study of samples of the solid phase of the snow cover / **D. A. Volodina**, A. V. Talovskaya, A. Yu. Devyatova, A. V. Edelev, E. G. Yazikov // Pure and Applied Chemistry. – 2022. – V. 94 (3). – Pp. 269–274.
3. Talovskaya, A. V. Chemical composition of atmospheric particulate matter in the winter season as indicator of environment quality within urban areas / A. V. Talovskaya, V. D. Kirina, V. V. Litay, T. S. Shakhova, **D. A. Volodina**, E. G. Yazikov // Pure and Applied Chemistry. – 2022. – V. 94 (3). – Pp. 249–256.
4. **Володина, Д. А.** Оценка пылеаэрозольного загрязнения в зоне влияния цементного завода на основе изучения снегового покрова (Новосибирская область) / **Д. А. Володина**, А. В. Таловская, Е. Г. Язиков, А. Ю. Девятова, А. В. Еделев // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 10. – С. 69–85.

Статьи в материалах и сборниках конференций

5. **Володина, Д. А.** Минеральные и техногенные образования в твердой фазе снежного покрова в зоне влияния цементного завода в бассейне р. Томь / **Д. А.**

Володина, А. В. Таловская, Е. Г. Языков // Геология морей и океанов: Материалы XXII Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. – Москва: Изд-во ИО РАН. – 2017. – Т. 3. – С. 30–34.

6. **Володина, Д. А.** Минерально-фазовый и гранулометрический состав твердой фазы снежного покрова в зоне влияния цементного завода (на примере г. Топки, Кемеровская область) / **Д. А. Володина** // IX Сибирская конференция молодых ученых по наукам о Земле: материалы конференции. – Новосибирск: ИПЦ НГУ. – 2018. – С. 112–114.

7. **Володина, Д. А.** Пылевая и ртутная нагрузка в зоне воздействия цементных заводов по данным изучения снегового покрова (Кемеровская и Новосибирская обл.) / **Д. А. Володина, А. В. Таловская** // Экологические проблемы природо- и недропользования: Труды международной молодежной научной конференции / Под ред. В. В. Куриленко. – СПб: Изд-во СПбГУ. – 2019. – Том XIX. – С. 96–100.

8. **Володина, Д. А.** Элементный состав пылеаэрозолей в окрестностях цементных производств на основе изучения проб твердой фазы снежного покрова / **Д. А. Володина, А. В. Таловская** // Снежный покров, атмосферные осадки, аэрозоли: химия и климат: материалы III Байкальской международной научной конференции при поддержке ИЮПАК. – Иркутск: Изд-во ООО «Репроцентр А1». – 2020. – С. 159–164.

9. **Володина, Д. А.** Радиоактивные элементы (U, Th) в снеговом покрове в районах расположения цементных заводов юга Западной Сибири / **Д. А. Володина, А. В. Таловская, Е. Г. Языков** // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: материалы VI Международной конференции. – 2021. – Т. 1 – С. 118–122.

10. **Володина, Д. А.** Анализ жидкой фазы проб снегового покрова в районах расположения цементных заводов (на примере Кемеровской и Новосибирской областей) / **Д. А. Володина** // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXV Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов, аспирантов и молодых ученых. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2021. – Т. 1. – С. 348–350.

11. **Володина, Д. А.** Уровень пылевой нагрузки и геохимическая характеристика аэрозолей по данным изучения снегового покрова в районе размещения цементного завода г. Искитим (Новосибирская область) // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXVI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов, аспирантов и молодых ученых. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2022. – Т.1 – С. 268–271.

12. **Володина, Д. А.** Эколого-геохимическая оценка территории в районах расположения цементных заводов по данным изучения снегового покрова (Западная Сибирь) / **Д. А. Володина, А. В. Таловская, Е. Г. Языков** // Геохимия окружающей среды: сборник тезисов Всероссийской конференции с международным участием. – Москва. – 2022. – С. 52.