

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

P14-2003-134

Л. И. Смирнов, М. В. Фронтасьева, Э. Стайнес¹, С. М. Ляпунов²,
В. Д. Черчинцев³, С. А. Романов⁴, В. Т. Самосадный⁵

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И РАДИОНУКЛИДОВ НА ЮЖНОМ УРАЛЕ

Направлено в журнал «Вестник молодых ученых»

¹Норвежский университет науки и технологии, Тронхейм, Норвегия

²Геологический институт РАН, Москва

³Магнитогорский государственный технический университет, Магнитогорск, Россия

⁴Южно-Уральский филиал института биофизики, Озерск, Россия

⁵Московский инженерно-физический институт (государственный университет), Москва

2003

Введение

Южный Урал является одним из значительных промышленных регионов Российской Федерации, где большой объем занимают предприятия горно-добывающей, горно-перерабатывающей и других отраслей тяжелой промышленности. Являясь постоянными источниками промышленных выбросов тяжелых металлов в атмосферу, эти предприятия неуклонно воздействуют на экологическую обстановку в регионе. Особо следует выделить производственное объединение (ПО) "Маяк" вблизи г. Кыштым, полномасштабная деятельность и аварийные выбросы которого ведут к распространению долгоживущих радионуклидов [1-3]. Все это привело к тому, что в настоящее время Южный Урал считается одним из самых загрязненных регионов в мире, где воздействие человека на окружающую среду в значительной степени необратимо. В связи с этим исследования распределения промышленных загрязнений на территории данного региона приобретают большую актуальность.

Следует отметить, что работы, выполнявшиеся ранее, носили в основном локальный характер, ограничиваясь результатами для отдельных предприятий и прилегающих к ним территорий, а также фокусировали внимание на радиоактивных загрязнениях региона [1-3]. В последние годы стал проявляться интерес и к определению суммарного воздействия промышленных предприятий на регион в целом [4]. В этом контексте актуальным становится определение как можно большего числа элементов в составе загрязнений для последующего разделения их по категориям с целью установления конкретных источников загрязнений. Для решения этих задач в данной работе применена техника биомониторинга при помощи мхов (широко распространенная в Европе [5,6]), комбинация двух аналитических методов – эпителевого нейтронного активационного анализа (ЭНАА) и плазменной атомно-абсорбционной спектрометрии (AAC) и многомерный статистический анализ.

Кроме того, нами была изучена степень загрязнения верхнего ненарушенного слоя почв толщиной 3 см по методике, описанной в работах по изучению дальнего переноса тяжелых металлов в Норвегии [7,8].

Основные цели работы:

- определить степень регионального загрязнения тяжелыми металлами;
- охарактеризовать местные источники загрязнения: предприятия цветной металлургии в Карабаше и других городах;
- охарактеризовать пятна выпадений меди и мышьяка вокруг Карабашского медеплавильного комбината;
- выявить и охарактеризовать другие проблемные территории и источники загрязнений тяжелыми металлами на севере Челябинской области;
- сравнить элементный состав поверхностного слоя почвы и мхов для разделения почвенной и атмосферной компонент загрязнения;

- определить пространственные распределения ^{90}Sr и ^{137}Cs в Челябинской области и оценить степень загрязненности этими радионуклидами территорий вне Восточно-Уральского радиоактивного следа (ВУРСа).

Это исследование является продолжением предыдущей работы авторов по изучению аналогичной проблемы вблизи г. Магнитогорска (юг Челябинской области) [9].

Эксперимент

Карта пробоотбора мхов *Hylocomium splendens* и *Pleurozium schreberi* и поверхностных почв показана на рис. 1. Все точки пробоотбора расположены по крайней мере в 300 м от основных автомагистралей и населенных пунктов и по крайней мере в 100 м от проселочных дорог в соответствии с принципами, описанными в [10].

Пробоотбор и пробоподготовка мхов

В каждой точке пробоотбора, с площадки размером 50×50 м отбирались 5-10 образцов мха и затем смешивались в один. После удаления инородных растительных материалов образцы высушивались при температуре 30°C . Три наиболее молодых из сформировавшихся сегментов *Hylocomium splendens* и зеленая часть *Pleurozium schreberi* отбирались для анализа. Дальнейшая гомогенизация не проводилась. При всех манипуляциях с образцами применялись полиэтиленовые перчатки одноразового использования.

Пробоотбор и пробоподготовка почв

Поверхностные почвы отбирались пробоотборником из нержавеющей стали с внутренним диаметром 10 см. После удаления неразложившегося растительного материала верхние 3 см почвенного профиля отделяли от содержимого пробоотборника. Десять проб с каждой точки пробоотбора брали с площади 10×10 м и объединяли в одну. Общий объем образца составлял $\approx 2,5$ л. После пробоотбора почву высушили и гомогенизовали с использованием сита с ячейкой 2 мм.

Анализ

Образцы мха и почв весом около 0,3 и 0,1 г соответственно упаковывались в полиэтиленовые пакеты для короткоживущего облучения и в алюминиевую фольгу для долгоживущего облучения на реакторе ИБР-2 в г. Дубне. Характеристики потоков нейтронов и температур в каналах, связанных с пневмотранспортной установкой "Регата", даны в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики каналов облучения реактора ИБР-2 [11]

Каналы облучения	Плотность потока нейтронов $\times 10^{12}$, см $^{-2}\cdot$ с $^{-1}$		
	E=0–0,55 эВ, тепловые	E=0,55–10 ⁵ эВ, резонансные	E=10 ⁵ –25·10 ⁶ эВ, быстрые
K1 (Cd-экран)	0,023	3,31	4,23
K2	1,23	2,96	4,10

Такие элементы, как Sc, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, As, Se, Rb, Sr, Zr, Mo, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Yb, Hf, Ta, W, Au, Th и U, определялись с использованием канала № 1 (K1). В нем образцы облучались 4 сут. После 4-5 дней распада образцы перепаковывались и дважды измерялись для определения среднекоживущих и долгоживущих нуклидов. Время измерения варьировалось от 1 до 5 ч. Для определения короткоживущих нуклидов таких элементов, как Na, K, Mg, Al, Ca, Cl, Ti, V и Mn, использовался канал № 2 (K 2). В нем образцы облучались 30 - 60 с (почвы) и 180-300 с (мхи) и измерялись по 5-8 и 20 мин после 3-5 и 20 мин распада соответственно.

Гамма-спектры измерялись с помощью Ge(Li)-детекторов с разрешением 2,5 кэВ для линии ^{60}Co 1332,5 кэВ и эффективностью регистрации около 6% относительно чувствительного объема 3×3'' NaI-детектора для той же линии. Обработка данных и определение концентраций элементов проводились с использованием программного обеспечения, разработанного в ОИЯИ (г. Дубна) [12].

Контроль качества анализа осуществлялся с помощью сертифицированного эталонного материала - донных отложений SDM (Международное агентство по атомной энергии, г. Вена) и датского мха DK-1 [13].

Свинец, кадмий и медь определялись методом плазменной атомно-абсорбционной спектрометрии в Геологическом институте РАН (г. Москва).

^{90}Sr и ^{137}Cs в образцах почвы определяли в Южно-Уральском филиале Института биофизики (г. Озерск).

Определение стронция-90 в пробах почвы проводили экстракционным методом с использованиемmonoизооктилового эфира метилфосфоновой кислоты. Метод основан на избирательной экстракции дочернего нуклида иттрия-90 из аликвоты раствора, полученного в процессе выщелачивания почвы. Концентрацию иттрия-90 определяли по регистрации бета-излучения на малофоновой установке УМФ-1500М, чувствительность метода 6,2 Бк/кг при времени измерения 600 с с погрешностью не более 30%.

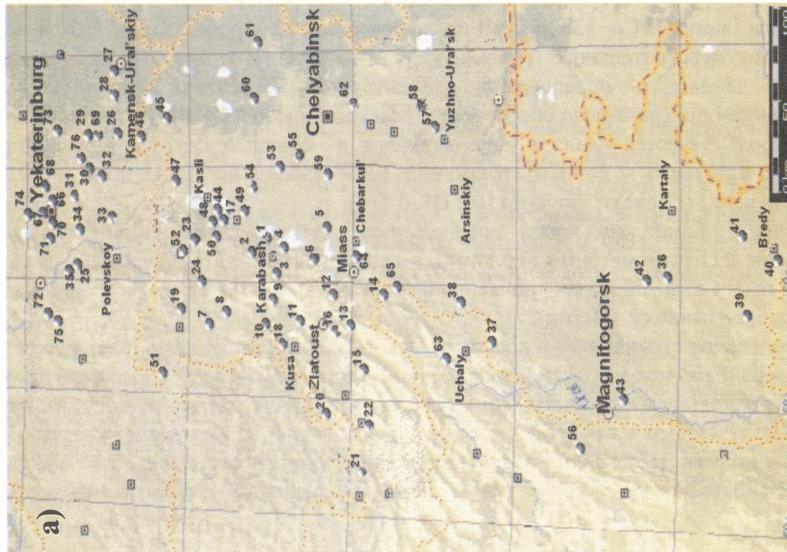
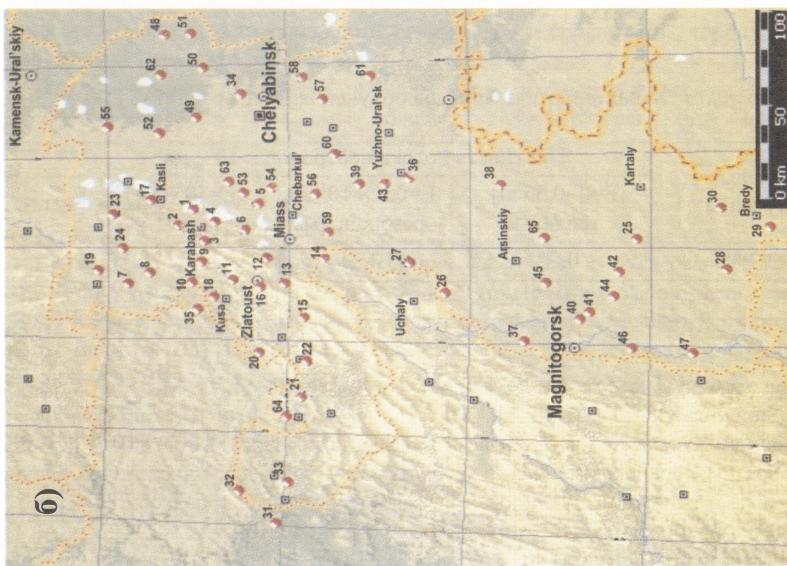


Рис. 1. Карта прообоотбора для мхов (а) и почв (б)

Содержание цезия-137 в почве определяли гамма-спектрометрическим методом на сцинтилляционном гамма-спектрометре с погрешностью не более 25%.

Цветные карты пространственного распределения загрязнений региона были построены при помощи ГИС-технологий.

Анализ полученных результатов

Факторный анализ (метод выделения главных компонент с использованием вращения VARIMAX) набора данных, нормированных на фоновые значения (точки 28-30), применялся для идентификации и характеристики различных источников загрязнения.

Для определения вкладов от различных источников загрязнения были рассчитаны и графически отображены (*рис. 2, 3а, 3б*) факторные коэффициенты в каждой точке пробоотбора. Результаты факторного анализа данных для почв и мха приведены в *таблицах 2, 3*. Представленные факторы объясняют 74% (мох) и 78% (почва) полной дисперсии.

Факторный анализ показывает наличие нескольких различных компонент загрязнения в обоих случаях. Фактор 1 (мох, почва) имеет высокие нагрузки на элементы, имеющие почвенную природу, - Al, Ca, Sc, Cr, Fe и РЗЭ. Фактор 2 (мох) и фактор 7 (почва) имеют высокие нагрузки для Cu, Zn, As, Ag, Cd, Sb и Au в точках 1-4 вокруг г. Карабаш (см. *рис. 2 и 3б*) и рядом с Екатеринбургом и обусловлены выбросами предприятий цветной металлургии, в частности Карабашского медеплавильного комбината. Факторы 6 для мхов и почв с высокими нагрузками для Co и Ni в точке 23 обусловлены деятельностью никель-cobальтового комбината в г. Верхний Уфалей (*рис. 2 и 3б*). Высокие коэффициенты корреляции ¹³⁷Cs с Na, Al, Ce, Ba, U и Th позволили считать, что фактор 4 (мох) отражает результат аварийной ситуации на ПО «Маяк» - Карабаевского рассеяния 1967 г. (*рис. 2*). Наличие высоких нагрузок на Rb, Cs, K, Al и Cr факторов 7 и 5 для мхов и почв соответственно указывает на их биофильную природу. Фактор 3 (почва) указывает на увеличение содержания Fe, Co, Al и Sc, что, скорее всего, связано с влиянием предприятий черной металлургии. Ассоциация Mg, Ca, V, Ti и Mn в факторе 4 (почва) связана с титаномагниевым производством (*рис. 3а*). Остальные факторы не были идентифицированы.

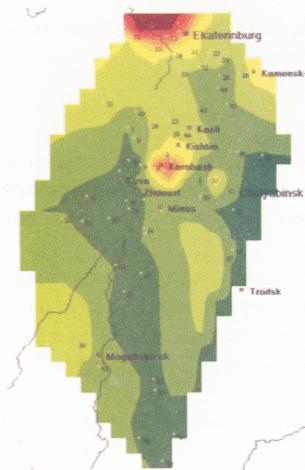
Краткое описание элементного состава воздушных загрязнений:

V: В данном исследовании имеет в основном почвенное происхождение (фактор 1). Однако самые высокие значения во мхе наблюдались в точках 11 и 13 вблизи промышленных городов Куса и Златоуст.

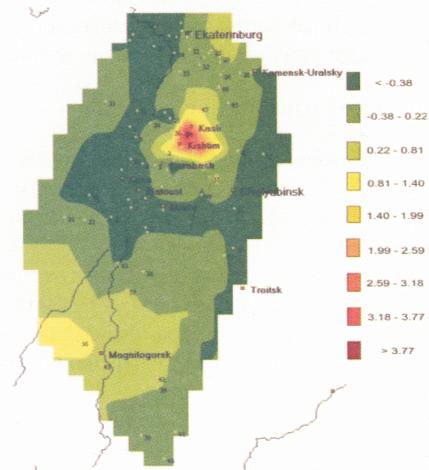
Cr: Наибольшие концентрации хрома были найдены в точке 11 во мхе и в точках 11, 18, 23 в образцах почв. Точка 23 подвержена влиянию ОАО "Уфалейникель". Повышенные концентрации хрома обнаружены рядом с промышленными городами Екатеринбург, Касли, Куса, Златоуст.

Fe: Fe главным образом почвенного происхождения (фактор 1), но его максимальная концентрация наблюдается в окрестностях Магнитогорска и в точке 11.

F2



F4



F6

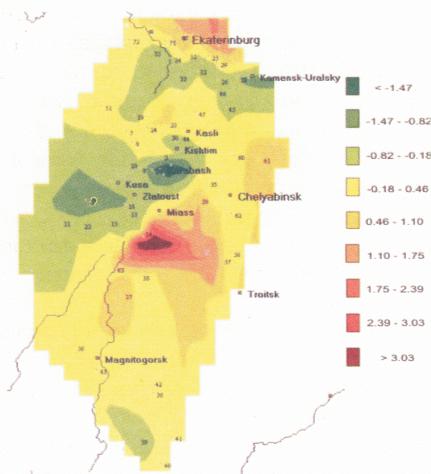
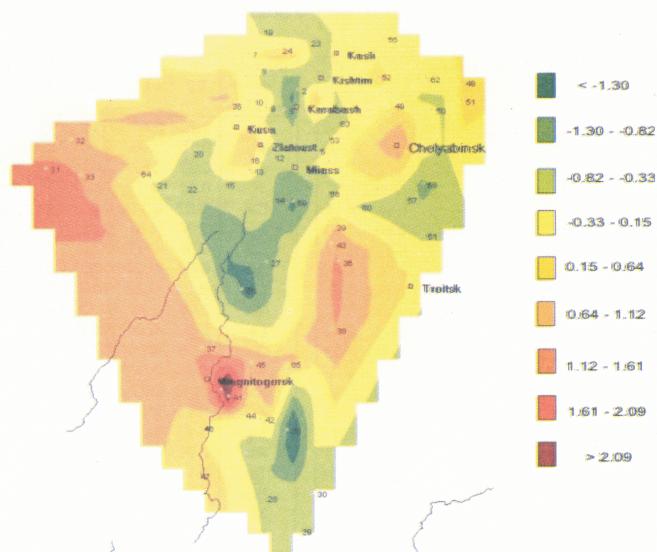


Рис. 2. Географическое распределение факторов 2, 4, 6 для мха

F3



F4

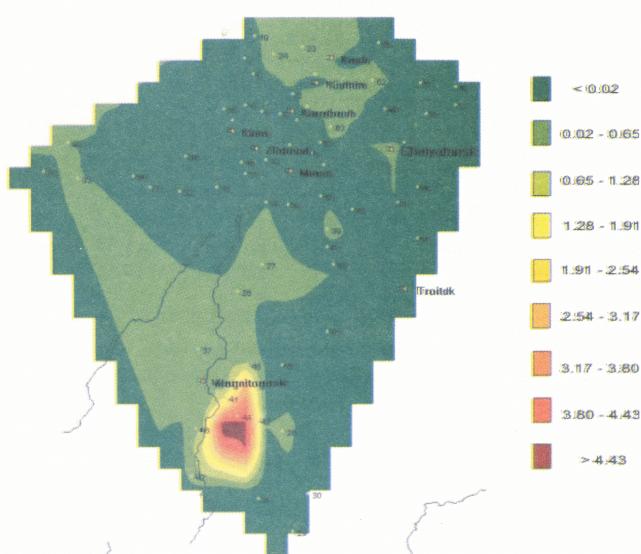
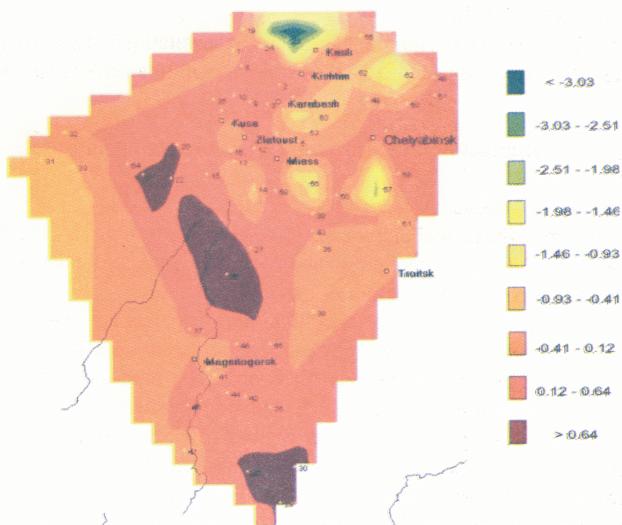


Рис. 3а. Географическое распределение факторов 3, 4 для почвы

Географическое распределение факторов 6, 7 для почвы

F6



F7

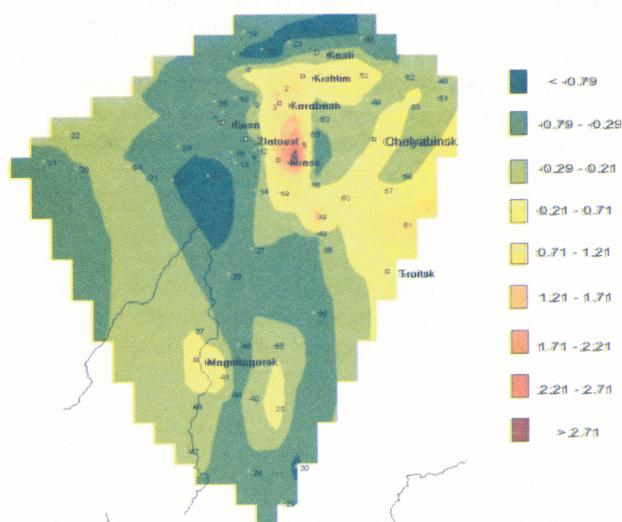


Рис. 36. Географическое распределение факторов 6, 7 для почвы

Sb: Наибольшая концентрация (29 мг/кг) обнаружена в районе Магнитогорска. Как и в случае с медью, загрязнение Sb наблюдается вблизи Карабашского медеплавильного комбината.

Для определения регионов, наиболее загрязненных тяжелыми металлами, для всех точек пробоотбора рассчитывался суммарный показатель загрязнения Z_c [14]:

$$Z_c = \sum K_c - (n-1), \text{ где}$$

$K_c = X/X_{\text{фон}}$ – отношение концентрации элемента-поллютанта к ее фоновому значению;

n – число взятых в расчет элементов.

Для расчета были выбраны следующие поллютанты: V, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, As, Se, Sb и Ba. С использованием полученных значений были построены карты пространственного распределения Z_c (рис. 4).

Из рисунка видно, что наибольшие суммарные показатели загрязнения относятся к вышеупомянутым промышленным зонам на Южном Урале: Карабаш, Верхний Уфалей, Екатеринбург, Магнитогорск, Златоуст, Кыштым.

Для определения вклада от антропогенных источников загрязнений рассчитывались факторы обогащения элементов относительно земной коры ($EF = (X/\text{Sc})_{\text{мок}} / (X/\text{Sc})_{\text{зем.коры}}$) (рис. 5). У типичных компонентов земной коры Al, РЗЭ, Th и др. факторы обогащения близки к единице. Некоторые биофильные элементы (K, Ca) накапливаются во мхе за счет активных биологических процессов или за счет атмосферных выпадений. Cr, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sb и Au значительно обогащены во мхе, и, следовательно, с ними связана проблема атмосферных загрязнений в регионе.

Одной из целей этой работы было определение пространственных распределений ^{90}Sr и ^{137}Cs в Челябинской области (рис. 6). К сожалению, пробоотбор в зоне ВУРСа провести не удалось, поэтому для получения более полной картины загрязнения совместно с данными, полученными нами, использовались результаты, опубликованные в [2]. По обобщенным результатам измерений построены карты распределения ^{90}Sr и ^{137}Cs и рассчитаны среднее значение $\text{Cs/Sr} = 2,54$; средневзвешенные значения $\text{Cs/Cs}_{\text{фон}} = 2,62$ и $\text{Sr/Sr}_{\text{фон}} = 4,56$ для ВУРСа ($^{90}\text{Sr}_{\text{фон}} = 1,6 \text{ кБк}/\text{м}^2$; $^{137}\text{Cs}_{\text{фон}} = 2,56 \text{ кБк}/\text{м}^2$ [1]). Следует отметить, что в некоторых точках это отношение имело значение 10–30. Вне территории ВУРСа эти значения были равны 1,20 и 0,77 соответственно. Следовательно, существенного пространственного перераспределения радионуклидов в исследованной области за счет образования вторичных аэрозолей не наблюдается. Это может быть связано с розой ветров в этом районе, в которой в 70–80 % случаев преобладают ветра северного и восточного направлений.

Заключение

Техника биомониторинга при помощи мхов впервые применялась для изучения атмосферных выпадений тяжелых металлов в региональных масштабах в сильно индустриализированной части Южного Урала.

Z_C

a)

б)

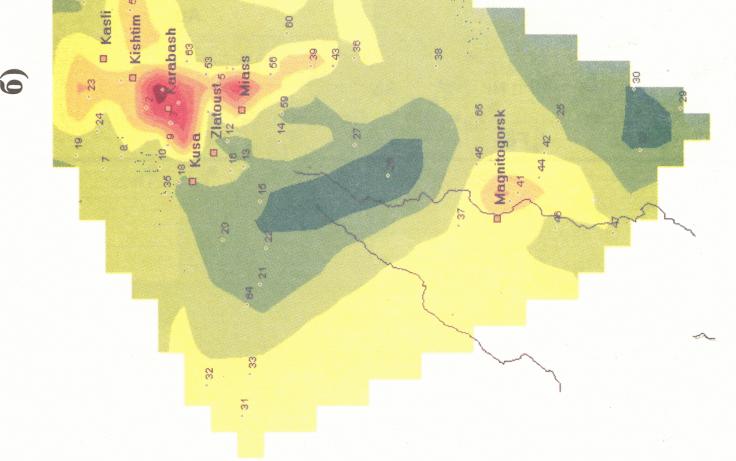
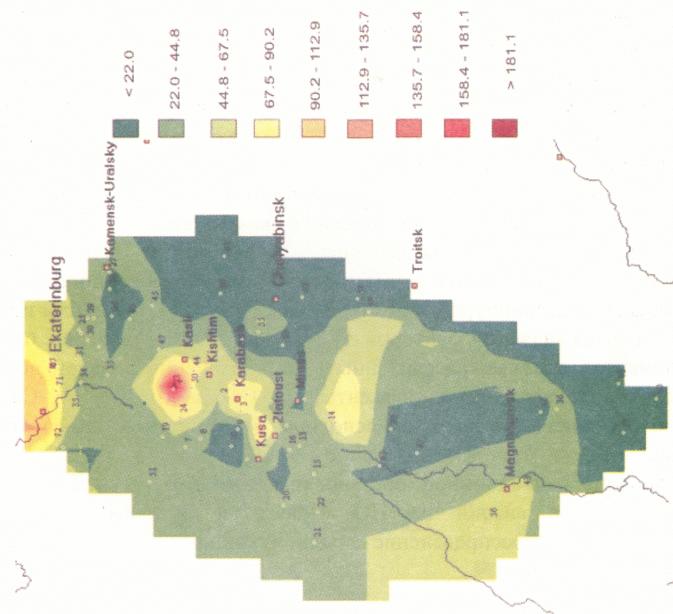


Рис. 4. Географическое распределение суммарных коэффициентов загрязнения Z_c для мхов (а) и почв (б)

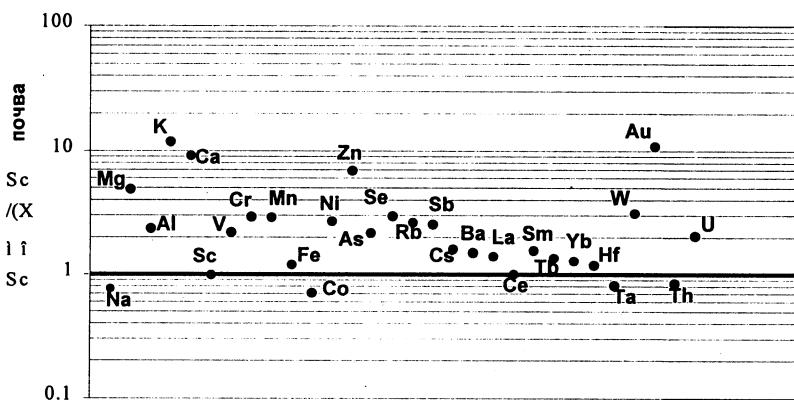


Рис. 5. Факторы обогащения элементов во мхах относительно почвы

Эпитетловой нейтронный активационный анализ оказался подходящим аналитическим методом для оценки неблагоприятной экологической ситуации, вызванной загрязнениями тяжелыми металлами.

Факторный анализ экспериментального набора данных позволил идентифицировать и охарактеризовать состав выбросов и размер зоны воздействия главных источников загрязнения в исследуемой области: Карабашский медеплавильный комбинат – Cu, Zn, As, Ag, Cd и Sb; ОАО “Уфалейникель” в г. Верхний Уфалей – Ni и Co; Магнитогорский металлургический комбинат – Fe, Co, As, Sb и ПО «Маяк» – радионуклиды.

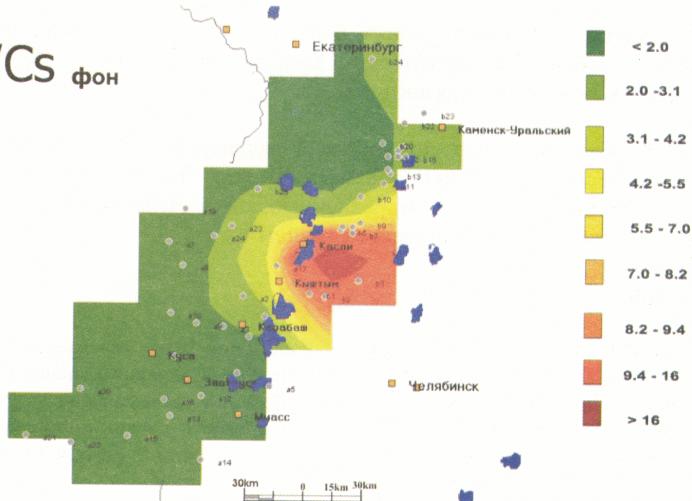
Атмосферные выпадения Cu и As в основном локализовались в зоне радиусом 30–40 км вокруг Карабашского медеплавильного комбината.

Суммарный показатель загрязнения, рассчитанный для каждой точки пробоотбора, позволил выявить зоны самых высоких антропогенных нагрузок вблизи Карабаша, Екатеринбурга, Магнитогорска, Златоуста, Кыштыма и Кусы.

Как следует из значений факторов обогащения элементов во мхе относительно этих же элементов в почве, рассчитанных для разделения вкладов почвенного и атмосферного загрязнений, такие элементы, как Cr, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sb и Au, существенно обогащены во мхе, что ясно показывает антропогенную природу их происхождения.

Исследование радиационной обстановки выявило загрязнение стронцием и цезием в результате аварий на ПО «Маяк» и показало, что дальнейшее пространственное перераспределение радионуклидов с территории ВУРСа достоверно не наблюдается.

Cs/Cs фон



Sr/Sr фон

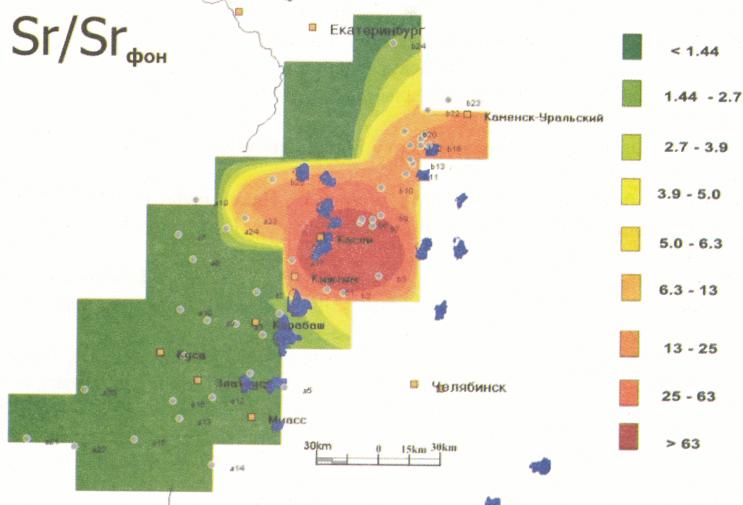


Рис. 6. Карты загрязнения Южного Урала ^{137}Cs и ^{90}Sr

Результаты этой работы могут быть полезны для будущих исследований, связанных с изучением зависимости здоровья населения от географического распределения элементов-загрязнителей.

Работа выполнена при поддержке Международного агентства по атомной энергии (контракт № 9480/RO) в рамках проекта "Биомониторинг атмосферных выпадений тяжелых металлов и радионуклидов в Челябинской области (Урал, Россия): временные и пространственные тренды".

Литература

1. Bradley D.J. Behind the Nuclear Curtain. Radioactive Waste Management in the Former Soviet Union. Edited by David R. Payson, Battelle Press, Columbus Richland, 1977, 371-450.
2. Aarkrog A., Dahlgaard H., Nielsen S.P., Trapeznikov A.V., Molchanova I.V., Pozolotina V.N., Karavaeva E.N., Yushkov P.I., Polikarpov G.G. Radioactive inventories from the Kyshtym and Karachay accidents: estimates based on soil samples collected in the South Ural (1990-1995), *Sci. Total. Environ.*, 1997, vol. 201, 137-154.
3. Frontasyeva M.V., Smirnov L.I., Romanov S.A., Cherchintsev V.D., Lyapunov S.M., Steinnes E. ^{90}Sr and ^{137}Cs activity in surface soil samples from some areas affected by the «Mayak» plutonium production association. Proceedings of NATO ARW «*Man-Made Radionuclides and Heavy Metals in the Environment*» (M.V. Frontasyeva, P. Vater and V.P. Perelygin – editors). Kluwer Academic Publishers, NATO Science Series. 2001, IV. Earth and Environmental Sciences – vol. 5, 29-36.
4. Air Pollution in the Ural Mountains. Environmental, Health and Policy Aspects. Eds. I. Linkov and R. Wilson., Kluwer Academic Publishers, NATO ASI Series, vol. 40, 455.
5. Steinnes E. Atmospheric deposition of heavy metals studied by analysis of moss samples using neutron activation analysis and atomic absorption spectrometry, *J. Radioanal. Chem.*, 1980, vol. 58, 387-391.
6. Röhling Å., Steinnes E. Atmospheric Heavy Metal Deposition in Europe 1995-1996. NORD Environment, NORD 1998:15 (1998).
7. Steinnes E., Solberg W., Petersen H.M., Wren C.D. Heavy metal pollution by long range atmospheric transport in natural soils of Southern Norway, *Water, Air, Soil Pollut.*, 1989, vol. 45, 207-218.
8. Steinnes E., Allen R.O., Petersen H.M., Rambæk J.P., Varskog P. Evidence of large scale heavy-metal contamination of natural surface soils in Norway from long-range atmospheric transport, *Sci. Total. Environ.*, 1997, vol. 205, 255-266.
9. Frontasyeva M.V., Steinnes E., Lyapunov S.M., Cherchintsev V. D., Smirnov L.I. Biomonitoring of heavy metal deposition in South Ural region: Some preliminary obtained by nuclear and related techniques, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 245, No.2, 415-420, 2000.
10. Steinnes E., Rambæk J.P., Hanssen J.E. Large Scale Multi-Element Survey of Atmospheric Deposition Using Naturally Growing Moss as Biomonitor, *Chemosphere*, 1992, vol. 25, p. 735-752.
11. Frontasyeva M.V., Pavlov S.S. Analytical Investigations at the IBR-2 Reactor in Dubna, *JINR Preprint*, 2000, E14-2000-177, Dubna.

12. Ostrovnaya T.M., Nefedyeva L.S., Nazarov V.M., Borzakov S.B., Strelkova L.P. Software for INAA on the basis of relative and absolute methods using nuclear data base, activation analysis in environment protection, 1993, D-14-93-325, Dubna, p.319-326.
13. Frontasyeva M.V., Grass F., Nazarov V.M., Ritschel A., Steinnes E. Intercomparison of moss reference material by different multi-element techniques, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1995, vol. 192, No 2, p. 371-379.
14. Саэт Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. Геохимия окружающей среды. "Недра", 1990, Москва, 335.

Получено 14 июля 2003 г.

Смирнов Л. И. и др.

P14-2003-134

Пространственное распределение тяжелых металлов и радионуклидов на Южном Урале

Мхи *Hylocomium splendens*, *Pleurozium schreberi* и почвы, собранные в период 1997–2001 гг., использовались для изучения глобальных атмосферных выпадений тяжелых металлов и радионуклидов на Южном Урале, который является самым загрязненным промышленным регионом Российской Федерации. Применение метода эпитечлового нейтронного активационного анализа позволило определить концентрации 38 и 33 элементов в образцах почв и мхов соответственно. Cu, Cd и Pb во мхах были определены методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Также в образцах почв были определены ^{90}Sr и ^{137}Cs . Применение многомерного статистического анализа полученных данных наряду с ГИС-технологиями позволило установить и охарактеризовать различные источники загрязнения в исследуемом регионе.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2003.

Перевод авторов

Smirnov L. I. et al.

P14-2003-134

The Spatial Distribution of Heavy Metals and Radionuclides
in the South Ural

Samples of the mosses *Hylocomium splendens*, *Pleurozium schreberi* and surface soil, collected in 1997–2001, were used to study the atmospheric deposition of heavy metals and radionuclides in the South Ural Mountains characterized by intense anthropogenic impact from various industries. A total of 38 elements in soil and 33 elements in moss were determined by epithermal neutron activation analysis. The elements Cu, Cd and Pb were determined in moss samples only by atomic absorption spectrometry. ^{90}Sr and ^{137}Cs activity was measured in surface soil samples also. VARIMAX rotated principal component analysis and GIS maps of factor scores were used to identify and characterise different pollution sources and to point out the most polluted areas.

The investigation has been performed at the Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Редактор А. Н. Шабашова

Подписано в печать 23.07.2003.

Формат 60 × 84/8. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,16. Тираж 300 экз. Заказ № 54023.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: publish@pds.jinr.ru
www.jinr.ru/publish/