

**ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

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 $Z_c = \sum_{i=1}^n K_{ci} - (n - 1)$, 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-

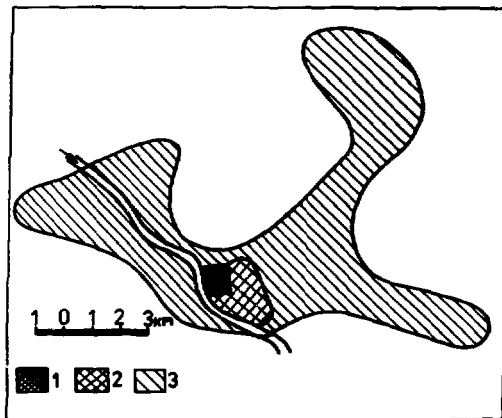


Рис.1. Загрязнение снежного покрова суммой РЗЭ в зоне влияния выбросов производства минеральных фосфорных удобрений. 1 - производство минеральных удобрений, 2 - $Z_c = 5 \div 10$, 3 - $Z_c = 2,5 \div 5,0$, Z_c - суммарный показатель загрязнений.

ным потоком; распределение мышьяка не имеет четко выраженных границ распространения. Распределение концентраций 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 РЗЭ в снегу, построенной по профилю /запад-восток/, проходящему через территорию предприятия /рис.2/.

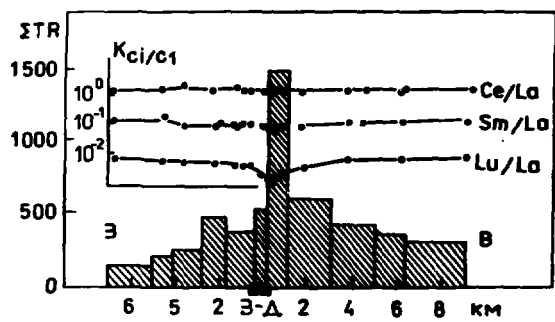


Рис.2. Распределение суммы редкоземельных элементов и соотношение между ними в снежном покрове в зоне влияния выбросов производства минеральных фосфорных удобрений. ΣTR - сумма РЗЭ в относительных единицах K_{ci}/c_1 - отношение i -го члена ряда РЗЭ к первому (La).

Содержание химических элементов в снежном покрове
в центре аномалии

Элемент	$C_{\text{макс}}$, 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 снежно-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 РЗЗ, 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-

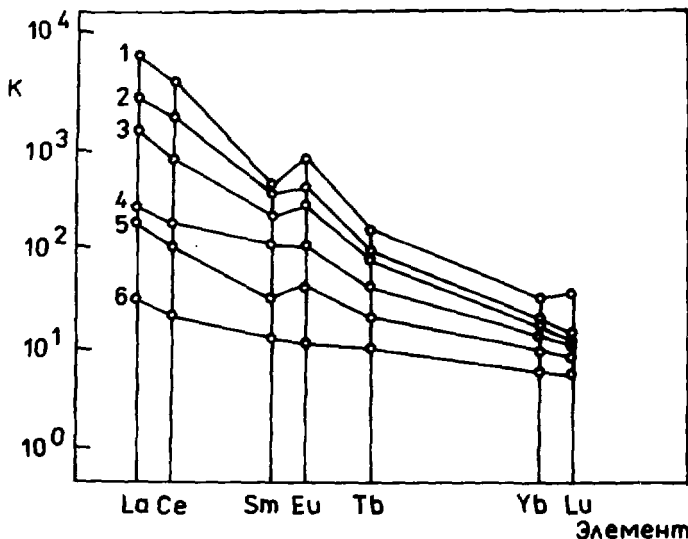


Рис. 3. Содержание РЗЭ в сырье, готовой продукции, отходах и снежном покрове по отношению к хондритам. 1 - сырье /апатитовый концентрат/, 2 - отходы производства /фосфогипс/, 3 - центр аномалии в снеговом покрове, 4 - готовая продукция /амофос/, 5 - периферия аномалии, 6 - местный фон, почва.

лением в снежном покрове, можно судить о преимущественной причине загрязнения. На рис.3 представлены графики распределения лантаноидов, построенные по значениям хондритового соотношения К для семи постоянно определяемых редкоземельных элементов в апатитовом концентрате, амофосе, фосфогипсе и снежном покрове. На графике видно, что амофос 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
Терий	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

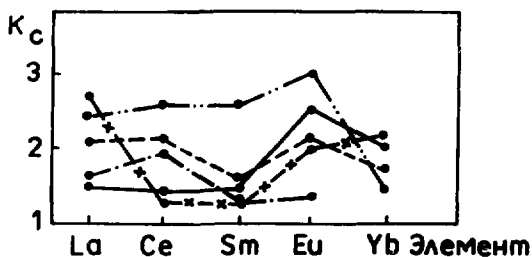


Рис.4. Содержание редкоземельных элементов в сельскохозяйственных растениях и почве из аномальной зоны вокруг производства минеральных фосфорных удобрений. — — почва, ... — яблоки, — — — свекла, - · - · - картофель, -х- — морковь.

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

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

6. Загрязнение окружающей среды комплексом РЗЗ 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 РЗЗ достигает значительных величин $/K_c = 2 \div 16/$.

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

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.

НЕТ ЛИ ПРОБЕЛОЕ В ВАШЕЙ БИБЛИОТЕКЕ?

Вы можете получать по почте перечисленные ниже книги, если они не были заказаны ранее.

Д13-84-63	Труды XI Международного симпозиума по ядерной электронике. Братислава, Чехословакия, 1983.	4 р. 50 к.
Д2-84-366	Труды 7 Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1984.	4 р. 30 к.
Д1,2-84-599	Труды VII Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1984.	5 р. 50 к.
Д17-84-850	Труды III Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1984. (2 тома)	7 р. 75 к.
Д11-85-791	Труды Международного совещания по аналитическим вычислениям на ЭВМ и их применению в теоретической физике. Дубна, 1985.	4 р. 00 к.
Д13-85-793	Труды XII Международного симпозиума по ядерной электронике. Дубна, 1985.	4 р. 80 к.
Д4-85-851	Труды Международной школы по структуре ядра. Алушта, 1985.	3 р. 75 к.
Д3,4,17-86-747	Труды V Международной школы по нейтронной физике Алушта, 1986.	4 р. 50 к.
—	Труды IX Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1984. (2 тома)	13 р. 50 к.
Д1,2-86-668	Труды VIII Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1986. (2 тома)	7 р. 35 к.
Д9-87-105	Труды X Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1986. (2 тома)	13 р. 45 к.
Д7-87-68	Труды Международной школы-семинара по физике тяжелых ионов. Дубна, 1986.	7 р. 10 к.
Д2-87-123	Труды Совещания "Ренормгруппа - 86". Дубна, 1986.	4 р. 45 к.
Д4-87-692	Труды Международного совещания по теории малочастичных и кварк-адронных систем. Дубна, 1987.	4 р. 30 к.
Д2-87-798	Труды VIII Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1987.	3 р. 55 к.
Д14-87-799	Труды II Международного симпозиума по проблемам взаимодействия мюонов и пионов с веществом. Дубна, 1987	4 р. 20 к.
Д17-88-95	Труды IV Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1987.	5 р. 20 к.

Заказы на упомянутые книги могут быть направлены по адресу: 101000 Москва, Главпочтамт, п/я 79. Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований.

Волох А.А. и др.
Производство фосфорных минеральных удобрений
как источник загрязнения окружающей среды
редкоземельными элементами

P14-89-101

Рассмотрены некоторые особенности производства фосфорных минеральных удобрений как источника загрязнений окружающей среды редкоземельными элементами. Показана принципиальная возможность идентификации воздействия данного типа производства на окружающую среду по изменению соотношений содержания редкоземельных элементов в снеговом покрове. Определен основной источник пылевых выбросов в атмосферу, показано распределение элементов-загрязнителей по размерам аэрозольных частиц. Приведены данные по концентрированию некоторых элементов-загрязнителей в сельскохозяйственной растительности, волосах рабочих данного производства и населения прилегающих к нему районов.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1989

Перевод авторов

Volokh A.A. et al.
The Phosphorus Fertilizer Production as a Source of
Rare-Earth Elements Pollution of the Environment

P14-89-101

This paper considers some peculiarities of the production of phosphorus fertilizers from the point of view of the pollution of the environment with rare-earth elements. The principal possibility is demonstrated of the determination of the influence of a given type of production on the environment by measuring the change in the rare-earth elements interrelationship in the show. The main source of industrial dust is identified. The distribution of pollutants in dependence on the size of aerosol particles is given. The data on the concentrations of the pollutants in agricultural plants, employees' hair and hair of local residents are also reported.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1989

17 коп.

Редактор Б.Б. Колесова. **Макет** Т.Е. Попеко.
Набор Л.В. Пахомовой.

Подписано в печать 28.03.89.

Формат 60x90/16. **Офсетная печать.** Уч.-изд. листов 1,13.

Тираж 415. **Заказ** 41825.

**Издательский отдел Объединённого института ядерных исследований.
Дубна Московской области.**