

Оксиды урана в техногенных аэрозолях г. Новосибирска

С. Ю. Артамонова

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения РАН

artam@igm.nsc.ru

В статье приводятся первые результаты минералого-геохимического изучения техногенных аэрозолей в районе Новосибирского завода химических концентратов ГК Росатом. С помощью ICP-MS, ICP-AES и электронной микроскопии в аэрозолях определены содержания урана и его минеральные образования.

Ключевые слова: техногенные аэрозоли, изотопы урана, оксиды урана, Новосибирск, аэрозольное загрязнение, экологический риск

Ссылка: Артамонова, С. Ю. (2012), Оксиды урана в техногенных аэрозолях г. Новосибирска, *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG.

Установление вклада отдельных источников загрязнения среди множества других в условиях крупного мегаполиса является достаточно сложной научной задачей, но ее решение может стать определяющим для реализации мер по экологическому оздоровлению территорий. В условиях Сибири снег является идеальным модельным объектом для изучения состава и динамики выбросов промышленных предприятий, поскольку с начала ноября до конца марта в устойчивом снежном покрове фиксируются твёрдые аэрозольные частицы, а также частично – сорбированные на твердых фазах газообразные продукты. В районе г. Новосибирска в зимнее время в приземном слое атмосферы преобладают ветры южного и юго-западного направлений, а летом роза ветров становится более изометричной [Климат Новосибирска, 1979]. На высоте 0.5 км в пограничном слое атмосферы доминируют ветры юго-западного и западного направлений. Это обстоятельство предопределяет основное северо-восточное направление шлейфов аэрозольных загрязнений от труб промышленных объектов Новосибирска. В настоящей статье приводятся первые результаты минералого-геохимического изучения техногенных аэрозолей, отобранных в 2011 г. по маршруту протяженностью до 22.8 км к северо-востоку от Новосибирского завода химических концентратов (НЗХК). Основным видом производства в НЗХК является производство тепловыделяющих элементов для атомной промышленности.

Экспериментальная часть

Объемы проб снега составляли 70 л каждая. Для исключения влияния автодорог точки пробоотбора были удалены от них на расстояние не менее 200 м. Пыльность (содержание взвеси) определялась отношением массы взвесей к объему талого снега. Содержание элементов, начиная с Be заканчивая U, в аэрозолях изучалось с помощью ICP-AES, ICP-MS с предварительным переводом проб в раствор двумя методами: методом сплавления со щелочью КОН и метаборатом Li. Относительная погрешность – не более 10 %, нижние пределы обнаружения элементов до 0.01 ppm. С помощью ICP-MS определено соотношение изотопов $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ с погрешностью $\leq 2\%$.

Параллельно элементный состав аэрозолей без химической пробоподготовки определялся рентгено-флуоресцентным методом с использованием синхротронного излучения (РФА-СИ) на станции элементного анализа ВЭПП-3 Института ядерной физики им. Будкера СО РАН. Пробы истирались до 200 меш и прессовались в таблетки диаметром 6 мм массой 30 мг [Артамонова и др., 2007]. Этим методом определялось до 35 элементов (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Br, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Hg, Tl, Bi, Th, Pb и другие) с пределами обнаружения до 0.1 ppm в зависимости от энергии возбуждения эмиссионных линий. Относительное стандартное отклонение в определении концентраций вышеназванных элементов 10–15 %. В качестве внешних стандартных образцов использованы международный стандарт почвы SOIL-7

МАГАТЭ.

Морфология и вещественный состав отдельных аэрозольных частиц исследованы на сканирующем электронном микроскопе LEO 1430 VP, снабженном энерго-дисперсионным спектрометром (EDS) OXFORD. Диаметр сканирующего пучка спектрометра составлял $\sim 0.5 \mu\text{m}$, позволяющий определять составы аэрозольных частиц размером до $0.5\text{--}1 \mu\text{m}$. Аэрозольные частицы наносились ровным тонким слоем на шашки и изучены в режиме обратно-рассеянных электронов под графитовым напылением. Для поиска металлсодержащих и других тяжелых частиц (особенно оксидов урана) применен метод уменьшения яркости поля обзора электронного микроскопа путем использования встроенного программного пакета до погашения частиц, состоящих в основном из легких элементов: частиц сажи, алюмосиликатных шлаковых сфероидов. Выбирается уровень яркости, когда остаются видимыми (тускло-серыми) только частицы, состоящие на $15\text{--}20$ и более вес. % из Fe. На фоне этого частицы, состоящие из элементов с атомным весом ≥ 56 (тяжелее Fe), выделяются ярким свечением. Чем выше атомная масса элемента, тем он сильнее притягивает электроны и отражает, тем ярче высвечивается частица на фоне тускло-серых гематитовых сфероидов и ферритов. Путем последовательных шаговых перемещений по шашке при увеличении 1500 просмотрено не менее 5000 полей обзора размером $212 \mu\text{m} \times 159 \mu\text{m}$, на каждом из которых расположено от 300 до 500 видимых (размером более $0.5 \mu\text{m}$) аэрозольных частиц.

Результаты и обсуждение

В талом снеге содержание U примерно небольшое (мкг/л): в среднем 0.04 при диапазоне $0.02\text{--}0.06$, еще меньше Th – $0.01\text{--}0.02$. Соответственно $\text{Th}/\text{U}=0.42$.

В твердых аэрозольных частицах содержание Th почти в 2 раза больше, чем содержание U, и в среднем $\text{Th}/\text{U} = 2.12$. С удалением от 0.5 до 25 км от НЗХК содержание радионуклидов в аэрозолях и в талом снега снижается в ~ 2 раза. В аэрозолях среднее содержание U (г/т) составляет 5.64 при диапазоне $4.50\text{--}9.93$, Th (г/т) – 11.74 при диапазоне $8.80\text{--}15.49$.

Природный уран представляет собой смесь трех изотопов урана: урана-238, урана-235 и урана-234 в процентном соотношении $99.28 : 0.714 : 0.006$, потому природное отношение $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 139.05$. При погрешности измерений изотопов урана 235-го и 238-го на масс-спектрометре на ELEMENT (Finnigan Mat, Germany) $\sim \pm 2\%$ коридор природных соотношений изотопов $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ лежит в диапазоне $136.27\text{--}141.83$. Впервые проведенные нами измерения выявили, что в аэрозолях района НЗХК уран имеет техногенное происхождение и резко обогащен 235-м изотопом: соотношение $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ резко снижено по сравнению с природными соотношениями и лежит в пределах диапазона от 77.43 до 129.26, в среднем равняется 107.78. Смещение изотопного соотношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$, высокие валовые содержания U, Th в аэрозолях становятся геохимическими индикаторами выбросов НЗХК, несомненно, подтверждающими, что это предприятие является источником существенного техногенного аэрозольного загрязнения прилегающей территории.

С помощью сканирующей электронной микроскопии выявлены в аэрозолях установлены 10 частиц оксидов U размерами от 2 до $18 \mu\text{m}^2$. Частицы отличаются ярким свечением в режиме обратно-рассеянных электронов, представляют собой обломки неправильной формы, прилипшие к алюмосиликатным шлаковым сфероидам (рис.1). Возможно, именно прикрепление к легким алюмосиликатным частицам, в т.ч. к полым сфероидам дает тяжелым частицам с U большую мобильность для дальнего ветрового массопереноса.

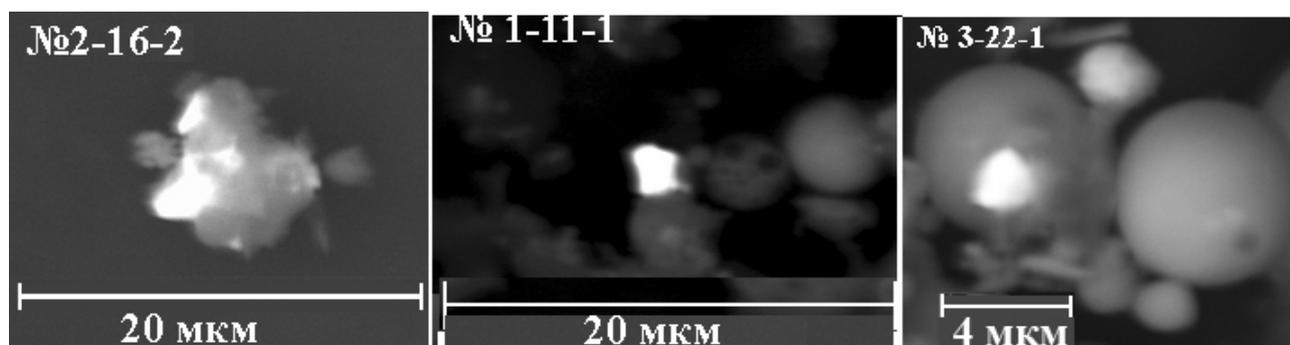


Рис. 1. Частицы оксидов U, прикрепившиеся в алюмосиликатным шлаковым аэрозольным частицам

АРТАМОНОВА: ОКСИДЫ УРАНА

В аэрозолях проб, отобранных на расстоянии до 10 км от НЗХК, плотность нахождения частиц оксидов урана составляет примерно 3 зернышка на 0.5 см^2 слоя пыли; на удалении от 10 до 23 км от НЗХК несколько реже – по 2 зернышка на ту же площадь тонкого слоя пыли. В этих минеральных частицах содержание урана колеблется от 33.83 до 78.80 %, примеси Fe – 3.19 %, Cu – 1.23 % (табл.1). Найдена одна крупная частица сложного оксида U в виде шлака пузыристой формы – размером 64 мкм^2 с неровной волнистой поверхностью (рис.2 слева). Изучен конгломерат из алюмосиликатных шлаковых частиц, одна из которых обогащена редкими элементами Zr – 9.87 %, Y – до 6.05 %, а также U – до 2.47 % (рис.2 справа, табл.2).

Таблица 1. Состав частиц – оксидов урана в техногенных аэрозолях района НЗХК

№ частицы	Расстояние от НЗХК, км	Размеры частицы, мкм^2	O, %	Fe, %	Cu, %	U, %
1—11-1	4.8	9	27.88	0	0	72.12
1—38-1	4.8	6	49.49	0.85	0	49.66
1—48-1	4.8	3	37.72	1.68	1.23	59.38
2—16-2	9.15	64	28.16	0.00	0.82	71.02
2-16-2a	9.15		52.81	3.19	0	44.00
2—18-1	9.15	6	34.39	0.98	0	64.63
2—32-1	9.15	8	23.90	0.99	0	75.11
3—22-1	9.15	3.9	65.18	0.98	0	33.83
4—14-1	17.5	12	26.00	1.54	1.09	71.37
4—22-2	17.5	2.25	37.18	2.11	0	60.71
5—9-1	22.8	3	25.89	1.34	0	72.77
5—18-1	22.8	18	21.20	0.00	0	78.80

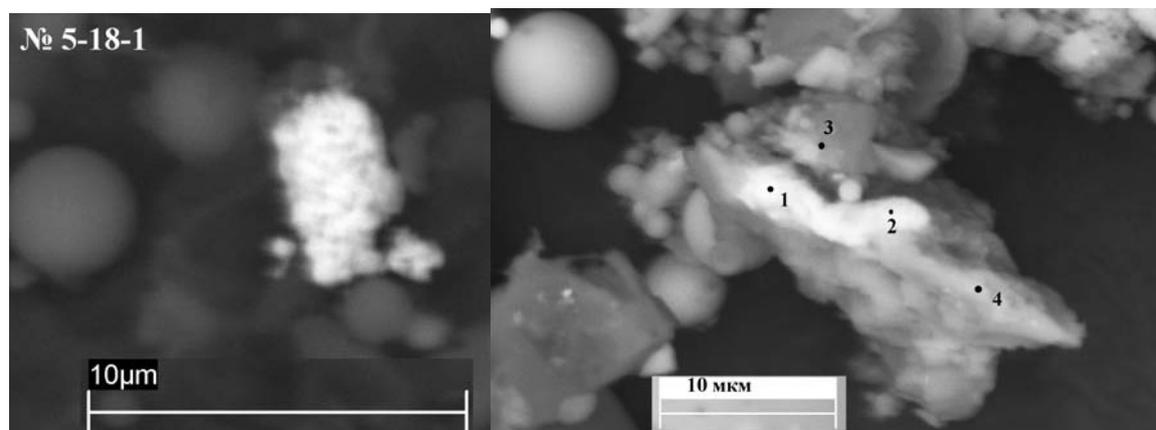


Рис. 2. Шлаковая крупные аэрозольные частицы оксидов U (табл. 2)

Таблица 2. Элементный состав на разных точках аэрозольной частицы (рис. 2 справа), %

№	O	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Fe	Y	Zr	U
1	48.31	0.77	0.55	3.71	13.02	1.74	0.37	0.85		17.83	3.77	6.8	2.28
2	48.92	1.49		4.28	14.9	1.95	2.04	1.06		6.96	6.05	9.87	2.47
3	56.76	1.37	1.98	8.98	22.07	1.09	1.76	0.58	0.37	5.04			
4	45.68	2.22		10.69	33.24		3.07			5.11			

Выводы

В результате проведенных исследований выявлены новые факты о существенном аэрозольном загрязнении северо-восточной окраины г. Новосибирска, источником которого является, вероятнее всего, Новосибирский завод химических концентратов ГК Росатом. Аэрозоли этого района обогащены Th и U, при этом наблюдается существенное обогащение ^{235}U изотопом. С помощью сканирующей электронной микроскопии в аэрозолях установлены частицы оксидов U.

АРТАМОНОВА: ОКСИДЫ УРАНА

Работа проведена при поддержке гранта РФФИ № 09-05-00839 «Минерально-геохимические особенности техногенных аэрозолей Сибири».

Литература

Артамонова, С. Ю., А. С. Лапухов, Л. В. Мирошниченко, Л. И. Разворотнева (2007). Минерально-геохимические индикаторы техногенных источников аэрозольного загрязнения, *Химия в интересах устойчивого развития*, №15, с. 643–652.

Климат Новосибирска (1979). Л.: Гидрометеиздат, 221 с.