

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

Шахова Татьяна Сергеевна

ВЛИЯНИЕ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ЗАВОДОВ НА ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКУЮ ОБСТАНОВКУ ПРИЛЕГАЮЩИХ ТЕРРИТОРИЙ ПО ДАННЫМ ИЗУЧЕНИЯ СНЕГОВОГО ПОКРОВА (НА ПРИМЕРЕ ГГ. ОМСК, АЧИНСК, ПАВЛОДАР)

Специальность – 25.00.36 Геоэкология (науки о Земле)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:
доктор геолого-минералогических наук,
профессор Язиков Е.Г.

Томск – 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРЕДПРИЯТИЯМИ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ	11
1.1 Анализ влияния деятельности нефтеперерабатывающей промышленности на здоровье человека.....	13
1.2 Анализ основных источников загрязнения атмосферы и сопредельных компонентов природной среды на нефтеперерабатывающих предприятиях.....	15
1.3 Оценка влияния предприятий нефтеперерабатывающих комплексов на объекты окружающей среды	17
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КРАТКАЯ ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНОВ ИССЛЕДОВАНИЯ	22
2.1 Физико-географическая и геоэкологическая характеристика гг. Омска, Ачинска, Павлодара, Томска	22
2.2 Краткая характеристика Омского, Ачинского, Павлодарского нефтеперерабатывающих заводов, Томскнефтехима	36
ГЛАВА 3. МЕТОДИКА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	43
3.1 Общая методика работ. Отбор проб снежного покрова.....	43
3.2 Опробование почвенного покрова.....	48
3.3 Методы аналитических исследований	49
3.4 Методы обработки результатов исследований	54
ГЛАВА 4. ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕРРИТОРИЙ В ОКРЕСТНОСТЯХ ОМСКОГО, АЧИНСКОГО И ПАВЛОДАРСКОГО НПЗ ПО ДАННЫМ ИЗУЧЕНИЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ СНЕГА.....	59
4.1 Пылевая нагрузка на снежный покров в районах размещения исследуемых нефтеперерабатывающих и нефтехимического заводов	59
4.2 Особенности элементного состава твердой фазы снега в окрестностях НПЗ.....	63
гг. Омска, Ачинска, Павлодара и Томскнефтехима.....	63
ГЛАВА 5. ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДУЕМЫХ ТЕРРИТОРИЙ В ОКРЕСТНОСТЯХ ОМСКОГО, АЧИНСКОГО НПЗ И ТОМСКНЕФТЕХИМА ПО ДАННЫМ ИЗУЧЕНИЯ ЖИДКОЙ ФАЗЫ СНЕГА	91
5.1 Особенности содержания химических элементов и бенз(а)пирена в жидкой фазе снега.....	91

5.2 Ионный состав жидкой фазы снега в окрестностях исследуемых предприятий.	107
5.3 Химические элементы в системе «твердый осадок снега – снеготалая вода» в окрестностях исследуемых НПЗ.	112
ГЛАВА 6. МИНЕРАЛЬНО-ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ СНЕГА В ОКРЕСТНОСТИ ИССЛЕДУЕМЫХ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ	120
ГЛАВА 7. ОСОБЕННОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ И ПОЧВОГРУНТАХ В ОКРЕСТНОСТЯХ ИССЛЕДУЕМЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ.....	146
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	168
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	169

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Нефтяная отрасль играет огромную роль в мировой экономике, являясь одним из наиболее интенсивных источников загрязнения окружающей среды. Добыча и транспортировка нефти могут располагаться вдали от населенных пунктов, однако объекты нефтепереработки и нефтехимии, как правило, сосредоточены вблизи мегаполисов и водных объектов, что обуславливает актуальность геоэкологических исследований в их окрестностях.

На долю нефтеперерабатывающей и нефтехимической отрасли в России приходится около 48 % выбросов вредных веществ в атмосферу, 27 % сброса загрязненных сточных вод, свыше 30 % образующихся твердых отходов и до 70 % общего объема эмиссии парниковых газов (Абросимов, 2002). Поступая в атмосферный воздух загрязняющие компоненты систематически могут аккумулироваться в растениях, почвах и других средах, перемешиваться в атмосфере с потоком веществ и проникать в организм человека, что может быть опасным для здоровья.

Опасность для здоровья населения, проживающего в зоне воздействия выбросов нефтехимической и нефтеперерабатывающей отрасли связано с тем, что в составе выбросов преобладают бензин нефтяной, диоксид серы и оксид углерода, сероводород, формальдегиды, сажа, соединения тяжелых металлов и различных химических элементов и других веществ (Даутов и др., 2002; Ефимова и др., 2009; Леденцова и др., 2004). Вопрос о влиянии выбросов нефтехимии и нефтепереработки на формирование качества воздушной среды и здоровье населения изучается с 90-х годов (Голубева и др., 1977; Нарзулаев и др., 1993;). И в настоящее время значительно увеличивается интерес к этой проблеме (Власов и др., 2011; 2012; Охлопков, 2015; Сафаров и др., 2013, 2014; Толочко и др., 2016; Bosco et al., 2015; Park et al., Pasetto et al., 2012; 2006; Yang et al. 2004). Ряд российских работ также подтверждает влияние объектов этой отрасли на население, проживающее рядом с НПЗ и на работников этих заводов (Авалиани и др., 2012; Валеева и др., 2010; Гайнуллина и др., 2009; Ефимова и др., 2009).

Основными источниками загрязнения атмосферного воздуха на НПЗ являются: трубчатые нагревательные печи; реакторы технологических установок, факела и битумные установки (Соркин, 2003). Особенно вызывают опасность нагревательные печи (Быстрицкий, 2014; Катин, 2005; 2007), в которых могут сжигать мазут, нефтяные остатки, в процессе которого могут выделяться различные токсичные и другие элементы (Alonso-Hernández et al., 2011; Di Bella et al., 2018)

Широкое внимание многих исследователей сфокусировано на изучение загрязнения атмосферного воздуха и почв нефтепродуктами, углеводородами, бенз(а)пиреном, фенолом и небольшого перечня тяжелых металлов в районах размещения нефтеперерабатывающей промышленности (Околелова и др., 2010; Степанов и др., 2004; Соромотин, 2017; Oliveira et al.,

2014; 2015; Wei et al. 2014; Zhao et al., 2015). В современное время становится актуальным изучение в составе твердых (аэрозольных) частиц атмосферы содержание химических элементов в районах расположения крупнейших заводов, в том числе и данной отрасли данной отрасли (Бортникова и др., 2014; Власов и др., 2011; Прохорова и др., 2010; Ханипова и др., 2012; Baltrėnaitė et al. 2014; Bortnikova, 2017; Bosco et al., 2005; Kulkarni et al., 2007). Отдельно приобретает внимание вопрос использования различных катализаторов на НПЗ и его отражение на составе пыли в атмосфере (Kulkarni et al., 2008; Moreno et al., 2010; Odabasi et al., 2016; Turner, 2015).

Необходимо принимать во внимание степень урбанизированности территории, проводя подобные исследования, так как наряду с компонентами, характерными для определенного вида производства, возможно содержание веществ, типичных для большей части промышленных отраслей. Необходимы детальные исследования методами, которые не используют предприятия и органы экологического контроля, с целью выявления максимально полного перечня загрязняющих веществ. Таким методом является исследование депонирующих сред, контактирующих с атмосферой, таких как снеговой покров (Бортникова и др., 2014; Воронцова и др., 2012; Голохваст, 2014; Касимов и др., Назаров, 1976; Рихванов и др., 2008; Таловская и др., 2008; 2010; 2016; Тентюков, 2007; Темерев, 2010; Шатилов, 2002; Языков и др., 2006; 2010; Bortnikova et al., 2017; Cereceda-Balic et al., 2012; Янченко, 2014; и др.).

Сибирский регион отличается развитием нефтяной отрасли, поэтому ее территории становится удобной для исследования эколого-геохимической обстановки в районах расположения нефтеперерабатывающих заводов.

Объектом исследований являются территории в районах нефтеперерабатывающих заводов в гг. Омске, Ачинске и Павлодаре, дополнительно выбран объект нефтехимической промышленности Томскнефтехим, **предмет** исследований – твердая и жидкая фазы снега, а также почвенный покров.

Цель исследования состоит в изучении эколого-геохимической обстановки в районах размещения нефтеперерабатывающих предприятий по данным изучения снежного покрова.

Задачи исследований:

1. Определить величину пылевой нагрузки и суммарного показателя загрязнения в окрестностях Омского, Ачинского, Павлодарского нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ).
2. Выявить особенности содержания химических элементов в твердой фазе снега в районах расположения нефтеперерабатывающих комплексов гг. Омска, Ачинска и Павлодара.
3. Установить количественное содержание химических элементов в жидкой фазе снегового покрова и определить её ионный состав в районах расположения нефтеперерабатывающих комплексов гг. Омска, Ачинска и Павлодара.

4. Изучить минерально-вещественный состав твердой фазы снега и формы нахождения химических элементов в твердой фазе снега в окрестностях исследуемых нефтеперерабатывающих заводов.

5. Выявить «индикаторные» отношения элементов в окрестностях нефтеперерабатывающих заводов.

6. Установить особенности содержания химических элементов в почвах, почвогрунтах и определить суммарный показатель загрязнения почвенного покрова в окрестностях нефтеперерабатывающих комплексов гг. Омска, Ачинска и Павлодара.

Фактический материал и методы исследования. В основу диссертационной работы положены результаты исследований, проводившихся лично автором и совместно с сотрудниками кафедры геоэкологии и геохимии (в н.в. отделение геологии) Томского политехнического университета в период с 2014 по 2018 гг. Материалы исследований были отобраны, подготовлены и обработаны лично автором.

Работы выполнялись при финансовой поддержке Грантов компании BP Exploration Operating Company Limited (2016, 2017 гг.) при сотрудничестве с сотрудниками из Проектного института реконструкции и строительства объектов нефти и газа (ЗАО «ПИРС», г.Омск).

Пробы снежного покрова (82 пробы) были отобраны в районах расположения нефтеперерабатывающих заводов в гг. Омск, Ачинск (Россия) и г. Павлодар (Республика Казахстан) и нефтехимического комбината в г.Томск. Пробы почв (59 проб) в окрестностях НПЗ гг.Омск, Ачинск, Павлодар.

Пробы твердой фазы снега и почвы были проанализированы инструментальным нейтронно-активационным анализом (146 проб), реализованный в ядерно-геохимической лаборатории на базе исследовательского ядерного реактора Томского политехнического университета. Содержание ртути в пробах твердой фазы снега (77 проб) и почв (59 проб) измеряли атомно-абсорбционным методом с использованием анализатора ртути РА-915+ с приставкой ПИРО-915 в МИНОЦ «Урановая геология» ТПУ. Кроме этого, пробы твердой (26 проб) и жидкой (26 проб) фазы снега, почв (26 проб) были исследованы методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), гравиметрическим методом (6 проб почв) на содержание нефтепродуктов в химико-аналитическом центре «Плазма» в г.Томске (инженер-исследователь Т.А. Филипас). Методом растровой электронной сканирующей микроскопии изучалось 20 проб (185 частиц) твердой фазы снега на микроскопе Hitachi S-3400N с ЭДС приставкой Bruker XFlash 4010 (консультант Ильенок С.С.) и методом порошковой рентгеновской дифрактометрии исследованы 4 пробы твердой фазы снега и 3 образца почв (дифрактометр Bruker D2 PHASER, МИНОЦ «Урановая геология»).

Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии были исследованы 6 проб почв и 12 проб жидкой фазы снега на содержание бенз(а)пирена (ОГБУ «Облкомприрода», аналитики Хромова Е.Н., Морозова Н.В.).

В лабораториях НОЦ «Вода» ТПУ (аналитики В.А. Шушарина, Н.И. Шердакова, М.Г. Камбалина) на базе кафедры гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии осуществлялось исследование общего химического состава проб жидкой фазы снега (26 проб) с использованием метода ионной хроматографии; потенциометрии, титриметрии и кондуктометрии.

Аналитические исследования проб проводились в аккредитованных лабораториях согласно аттестованным методикам с использованием стандартных образцов сравнения. Статистическая обработка полученных данных реализовывалась с использованием прикладных программ: Statistika 8.0 и Microsoft Excel 2010.

Степень достоверности обеспечена достаточным количеством проб, проанализированных различными современными высокочувствительными аттестованными аналитическими методами в аккредитованных лабораториях, а также глубиной проработки фактического материала с использованием современных методов статистической обработки и литературы по теме исследования.

Защищаемые положения:

1. Особенности элементного состава твердой фазы снега в районах расположения нефтеперерабатывающих заводов проявляется в повышенных концентрациях Na, As, Br, Sr, Ba, La, Ce, Sm, Tb, Yb, Lu, Ta относительно регионального фона. При этом La/Ce-отношение составляет 1,8 (при фоновом – 0,4) в твердой фазе снега в окрестности Омского завода, что отражает использование катализаторов в процессе переработки нефти и их производство на территории предприятия.

2. Для жидкой фазы снежного покрова в районах нефтеперерабатывающих заводов характерны повышенные концентрации Mn, Rb, Nb, V, W относительно природных (речных) вод. При этом в снеговой воде из окрестностей Омского завода La/Ce-отношение составляет 3,8 (при природном в речных водах - 0,6). В жидкой фазе снега в районах Ачинского и Омского заводов фиксируются V/Ni-отношения, составляющие 3 и 2,6 соответственно (при их природном в речных водах – 0,4).

3. Специфические особенности твердой фазы снега в районах расположения исследуемых нефтеперерабатывающих заводов обусловлены наличием собственных микроминеральных фаз и микрочастиц: Омский завод – фосфаты, оксиды редких и редкоземельных элементов, Ачинский завод – V-Ni и Ca-содержащие фазы, Павлодарский завод – Cr-Fe-содержащие микрочастицы.

Научная новизна.

1. Впервые изучены величина пылевой нагрузки и особенности элементного состава твердой фазы снега в районах расположения Омского, Ачинского и Павлодарского нефтеперерабатывающих заводов.

2. Выявлены геохимические особенности содержания элементов в составе проб жидкой фазы снега в районах исследуемых заводов и определен ионный состав жидкой фазы снега.

3. Впервые установлены индикаторные отношения элементного состава твердой и жидкой фаз снега в окрестностях Омского, Ачинского и Павлодарского нефтеперерабатывающих заводов в зависимости от специфики производств.

4. В составе твердой фазы снега в окрестностях исследуемых нефтеперерабатывающих заводов впервые определены минеральные формы нахождения химических элементов, а также описаны особенности минерально-вещественного состава техногенных образований с учетом специфики производства и влияния переноса выбросов других предприятий.

Практическая значимость. Выявленные особенности микроэлементного состава проб снежного покрова отражают особенности атмосферных выпадений, которые могут быть использованы для определения эффективности работы служб экологического контроля на каждом предприятии, также для принятия природоохранных мер с целью улучшения экологической обстановки в окрестностях нефтеперерабатывающих заводов в гг.Омск, Ачинск, Павлодар и для оценки рисков здоровью населения, проживающего в рядом расположенных населенных пунктах. Полученные результаты исследований могут быть рекомендованы экологическим службам предприятий для совершенствования нормативных документов для проведения экологического контроля и расширения списка контролируемых веществ.

Материалы диссертационной работы используются при проведении лабораторных и практических занятий по курсам «Минералогия техногенных образований», «Методы исследования вещественного состава природных сред» для бакалавров и магистров, обучающихся по направлению «Экология и природопользование», отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Результаты, полученные при выполнении проекта, позволят создать базу данных по уровню накопления химических элементов в снежном и почвенном покровах в районах расположения предприятий нефтеперерабатывающей промышленности гг. Ачинска, Омска и Павлодара.

Апробация работы и публикации. Основные результаты диссертационной работы, представлены на 11 Международных, 5 Всероссийских и 5 Региональных научных симпозиумах, форумах, конференциях, совещаниях – Международный научный симпозиум студентов,

аспирантов и молодых ученых им. академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2014 – 2018 гг.); Международный научный форум студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2017» (г. Москва, 2017 г.), Всероссийская научная конференция "Геохимия ландшафтов", (г. Москва, 2016 г.); Международная конференция «Геология в развивающемся мире», (г. Пермь, 2017 г.); Первая международная научно-практическая конференция «Снежный покров, атмосферные осадки, аэрозоли: климат и экология северных территорий и Байкальского региона» (г. Иркутск, 2017 г.); Международная конференция «Медицинская геология» MedGeo'17 (г. Москва, 2017 г.); Всероссийская конференция с международным участием «Геохимия окружающей среды и климатических изменений» (г. Иркутск, 2017 г).

По теме диссертации опубликовано более 25 работ, из них 4 статьи в российских изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, 3 статьи индексируемые международными базами данных (Web of Science, Scopus).

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 192 страницах и состоит из введения, 7 глав и заключения. Список литературы включает 268 наименований, 95 из которых зарубежные. Работа иллюстрирована 77 рисунками и 37 таблицами.

Глава 1 посвящена современному состоянию проблемы загрязнения окружающей среды предприятиями нефтеперерабатывающей и нефтехимической отрасли.

В главе 2 описываются природно-климатические, физико-географические и геоэкологические характеристики городов Омска, Ачинска, Павлодара и Томска, а также краткая характеристика исследуемых НПЗ.

В главе 3 охарактеризован методологический подход к исследованиям, описан полевой и камеральный этапы работы, методы анализа, указываются используемые способы статистической обработки данных.

В главе 4 изложена характеристика пылевого загрязнения и геохимическая специфика твердой фазы снега в окрестностях Омского, Ачинского, Павлодарского НПЗ и Томскнефтехима.

Глава 5 содержит характеристику жидкой фазы снега, особенности ионного состава снеговой воды и особенности поведения химических элементов в системе «твердая фаза снега – жидкая фаза снега» в окрестностях Омского, Ачинского НПЗ и Томскнефтехима.

Глава 6 содержит описание минеральных частиц и форм нахождения химических элементов.

В главе 7 оценены уровни накопления химических элементов в почвах и почвогрунтах в районах исследуемых нефтеперерабатывающих заводов, проведена сравнительная характеристика по уровню накопления химических элементов в почвах и твердой фазе снега в окрестностях исследуемых заводов.

В заключении представлены основные выводы.

Личный вклад автора заключается в непосредственном отборе проб снежного и почвенного покровов, пробоподготовке, совместно с сотрудниками кафедры геоэкологии и геохимии ТПУ в проведении части лабораторных исследований проб твердой фазы снега и почв в лабораториях МИНОЦ «Урановая геология» (ТПУ); статистической обработке результатов, интерпретации полученных результатов, построение графиков. Формулировка основных положений и написание текста диссертации выполнены автором по плану, согласованному с научным руководителем.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю профессору, д.г.-м.н. Языкову Е.Г. за поддержку и всестороннюю помощь в написании диссертации. Огромную признательность автор выражает доценту, к.г.-м.н. Таловской А.В. за организацию научно-исследовательской работы, помощь и советы в подготовке материалов. Искреннюю благодарность автор выражает профессору, д.г.-м.н. Рихванову Л.П. за ценные советы при написании работы, доценту, к.х.н. Осиповой Н.А., профессору, д.г.-м.н. Арбузову С.И., доценту, к.г.-м.н. Соболеву И.С., профессору, д.б.н. Н.В. Барановской, профессору, д.г.н. О.Г. Савичеву, старшему преподавателю, к.г.-м.н., Б.Р. Соктоеву за консультации при выполнении работы. Отдельную признательность автор выражает старшему преподавателю, к.г.-м.н. Филимоненко Е.А., научному сотруднику ИМКЭС СО РАН Ляпиной Е.Е., начальнику отдела Томской специализированной инспекции государственного экологического контроля и анализа Сайфулиной Е.В. Автор выражает благодарность сотрудникам (Ефремову А.Н., Литау В.В., Федорову П.) ЗАО «ПИРС» за помощь в проведении отбора снежного покрова в районе Омского НПЗ, а также начальнику управления ООСиОС АО «АНПЗ ВНК» Лопух Е.М.

Автор благодарен за аналитическую помощь электронно-микроскопической диагностики ассистенту Ильенку С.С. Автор выражает благодарность за проведение лабораторных исследований аналитикам МИНОЦ «Урановая геология» и НОЦ «Вода» А.Ф. Судыко, Л.В. Богутской. Отдельную благодарность автор выражает родным и близким за терпение и поддержку во время проведения исследований.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРЕДПРИЯТИЯМИ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ

Фундаментом развития экономики во многих странах является их минерально-сырьевая база. Огромная роль в мировой экономике отведена нефтяной отрасли, являющейся одной из базовых в России и Казахстане. Россия является одним из мировых лидеров по запасам, добыче и экспорту нефти. В нашей стране главенствующую роль в сырьевой базе жидких углеводородов играет Западно-Сибирский нефтегазовый бассейн, в недрах которого заключено две трети запасов и почти половина ресурсов нефти страны.

На сегодняшний день переработка нефти в России осуществляется на 37 крупных нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) мощностью по переработке более 1 млн. т нефти каждый и около 200 мини-НПЗ. Суммарная установленная мощность российских нефтеперерабатывающих заводов превышает 313 млн. т нефти в год (Гос. доклад..., 2016). В настоящее время в Казахстане функционирует три крупных нефтеперерабатывающих завода (Атырауский, Павлодарский, Шымкентский) и более тридцати мини-НПЗ с суммарной мощностью 17 млн. т нефти в год. Схемы распределения крупнейших нефтеперерабатывающих заводов России и Казахстана представлены на рисунках 1.1 и 1.2.



Рисунок 1.1 - Географическое распределение крупнейших нефтеперерабатывающих заводов России («Эксперт Сибирь», 2011)



Рисунок 1.2 – Схема расположения Казахстанских НПЗ, 2014 г. (Модернизация..., 2012)

Нефть является основным источником сырья для получения топлив и продуктов органического синтеза (Сафаров, 2014). Нефть и газ удовлетворяет более 50 % всех потребностей топливно-энергетической и химической отраслей мира. Неуклонно растет их добыча, потребление и область использования в качестве сырья для производства широкого спектра продукции (Нефтегазовая энциклопедия, 2003), и развитие мировой нефтехимии в ближайшем будущем будет опережать другие отрасли промышленности. В связи с этим идет строительство новых заводов и модернизация имеющихся предприятий по переработке нефти, и, соответственно, это будет отражаться на состоянии окружающей среды.

Во многих странах мира нефтеперерабатывающая отрасль относится к числу наименее опасных сегментов промышленности. Во многих европейских странах предприятия по переработке нефти и нефтехимии удалены от населенных районов, что снижает опасность для природных сред и населения. Также нефтеперерабатывающие заводы в этих странах оснащены современным набором технологических установок и оборудованием (Полищук, 2004). В России же большинство НПЗ были построены и запущены в 1950-1980 гг., степень изношенности оборудования на некоторых НПЗ в России составляет 80% (Сафаров, 2014).

В России предприятия нефтеперерабатывающей отрасли являются крупнейшими источниками загрязнения окружающей среды. Так, на их долю приходится около 48 % выбросов вредных веществ в атмосферу, 27 % сброса загрязненных сточных вод, свыше 30 % образующихся твердых отходов и до 70 % общего объема эмиссии парниковых газов (Абросимов, 2002). Загрязнение нефтяной отрасли охватывает обширные пространства, приводя к глубокому изменению всех компонентов окружающей среды, в том числе и атмосферный воздух. Поступая в атмосферный воздух загрязняющие компоненты систематически могут накапливаться в растениях, почвах и других средах, перемешиваться в атмосфере с потоком веществ и проникать в организм человека, что может быть опасным для здоровья.

1.1 Анализ влияния деятельности нефтеперерабатывающей промышленности на здоровье человека

Несмотря на то, что в сегодняшний век нефтеперерабатывающие заводы, безусловно, являются неотъемлемым компонентом инфраструктуры российских городов, они также способствуют возникновению опасностям, связанным с окружающей средой и здоровьем населения, которые вызывают обеспокоенность окружающих сообществ.

Большая роль, из большого числа факторов, формирующих здоровье населения, отводится качеству среды обитания, в частности, состоянию атмосферы. На территории России в настоящее время насчитывается около 100 тыс. опасных производств, в относительной близости от которых проживают 54 млн. человек, что составляет почти треть населения России (Гичев, 2003).

Предприятия нефтеперерабатывающей отрасли по-прежнему представляют некоторую опасность для здоровья населения, проживающего в зоне воздействия выбросов этой отрасли. Это связано с тем, что в составе выбросов преобладают бензин нефтяной, диоксид серы и оксид углерода, сероводород, формальдегиды, сажа, соединения тяжелых металлов, химические элементы и другие вещества (Даутов и др., 2002; Ефимова и др., 2009; Леденцова и др., 2004). В современном мире экономическая целесообразность сосредоточения промышленных предприятий ведет к созданию индустриальных центров, в которых энергораспределение, тепло- и газоснабжение размещаются у мест проживания населения.

Вопрос о влиянии выбросов нефтехимии и нефтепереработки на формирование качества воздушной среды и здоровье населения изучается еще с 90-х годов (Нарзулаев и др., 1993). И в настоящее время значительно увеличивается интерес к этой проблеме (Власов и др., 2011; Мухаматдинова и др., 2012; Сафаров и др., 2014; Толочко и др., 2016; Varrica, 2005; Zhao et al., 2015).

Выбросы нефтехимической промышленности могут вызывать рост числа аллергических заболеваний (Онищенко, 2006). Близкое соседство таких предприятий с городами и населенными пунктами несет опасность для жизни и здоровья всего живого, в том числе и человека. По результатам исследований можно сделать вывод, что такие заболевания как лейкемия, астма, врожденный порок сердца, а также низкий вес при рождении становятся все более типичными для людей, проживающих именно вблизи нефтегазодобывающих и перерабатывающих центров (Epstein, 2017).

Связь между деятельностью нефтеперерабатывающих заводов и разнообразной симптоматикой, в том числе проблемы с дыханием, лейкемией, неблагоприятным исходом беременности в близлежащих районах имеет подтверждения в различных зарубежных и отечественных исследованиях (Kaohsiung..., 2006; Park et al., 2006; Yang et al., 2004).

Долгосрочное воздействие концентрации некоторых летучих органических соединений (ЛОС), присутствующих в воздухе, может привести к мутагенному и канцерогенному эффекту (Baltrėnas et al., 2011; Srivastava et al., 2005). Классическими симптомами, связанными с ЛОС, являются усталость, головные боли, головокружение, тошнота, вялость и депрессия (Румчев и др., 2004; ATSDR 1995, Baroja et al., 2005; Ulman et. al., 2007; Weschler and Shields 1997).

Итальянские исследователи утверждают о риске для здоровья от нефтехимической промышленности (Pasetto et al., 2012). Исследования были проведены на Тайване, где нефтехимическая и нефтеперерабатывающая отрасли являются одними из основных источников промышленного загрязнения воздуха. Данные, используемые в исследовании, касаются наружного загрязнения воздуха и здоровья людей, живущих в непосредственной близости от нефтеперерабатывающих заводов. Процент преждевременных родов был значительно выше у матерей, живущих вблизи заводов данной отрасли, чем у контрольных матерей на Тайване. На этой же территории были исследования, связанные с доказательством связи деятельности НПЗ и роста раковых заболеваний женщин (Yang et al., 2000). Некоторые результаты исследования воздействия на здоровье населения нефтеперерабатывающего завода в Оквилле, Онтарио, Канада освещены в работе (Luginaah et al., 2002). Проводились и в Монреале (Канада), где анализировался риск астматических заболеваний у детей, подверженных выбросам от источников нефтепереработки (Smargiassi et al., 2009). Было выявлено, что у детей, живущих вблизи нефтехимического завода, процент астмы увеличивался на 24,8 % (против 10,1% контрольных детей), больше зафиксировано роста респираторных симптомов (хрипы, одышка, ночной кашель и ринит) и слабая функция, чем у тех, которые живут в других регионах. Воздействие твердых частиц и летучих органических соединений от выбросов нефтехимических заводов было связано ухудшение здоровья дыхательных путей у детей (Kaldor et al., 1984; Montaño-Soto et al., 2017; Wichmann et al., 2009).

Так, известны исследования отечественных авторов о влиянии нефтеперерабатывающих заводов, расположенных рядом с населенными пунктами на здоровье детей и взрослого населения. Группа исследователей (Устинова и др., 2011) выявили, что у детей, проживающих на территориях с неблагоприятным аэрогенным воздействием продуктов нефтеперерабатывающего комплекса, приоритетными видами патологии являлись хронические воспалительные заболевания органов дыхания (40,4 %), нарушения в пищеварении, развитие ранних иммуновоспалительных и деструктивных процессов в организме. О воздействии на здоровье детского населения изложено в работе тайваньских исследователей (Yang et al., 1998). Исследования, проведенные в Иркутской области показали, что в районе с развитой химической промышленности (г. Ангарск) среди детей также отмечена устойчивая тенденция к росту заболеваемости, преимущественно болезни органов дыхания – 48,6%, пищеварения – 11,2%,

нервной системы и органов чувств – 10,7% (Ефимова и др., 2009). Анализ рисков для здоровья населения от загрязнения воздуха нефтеперерабатывающими предприятиями проводится в работах российских исследователей (Валеева, 2008; 2010).

Проводились исследования непосредственно на территории завода Республики Башкортостан, где объектами исследования являлись женщин-работницы современных нефтехимических предприятий, в ходе которого выявили, что санитарно-гигиенические условия лабораторий характеризуются наличием неблагоприятных факторов. Выявляется нарушение репродуктивного здоровья, выражающееся в средней и высокой степени обусловленности патологии беременности и состояния новорожденного комплексом производственных факторов, которые имели место до беременности и в периоде беременности до ухода в декретный отпуск. Практикуемое облегченное трудоустройство беременных на заводах не освобождает женщину полностью от воздействия химических веществ (Валеева и др., 2008). Зарубежные исследования также указывают на высокий риск развития рака работников нефтехимического комплекса (Chan et al., 2006).

Таким образом, промышленность данной отрасли также вносит вклад в ухудшающееся качество окружающей среды и увеличивающееся число заболеваний (Нарзулаев, 1993).

1.2 Анализ основных источников загрязнения атмосферы и сопредельных компонентов природной среды на нефтеперерабатывающих предприятиях

В России 20 часть всех выбросов приходится на долю нефтепереработки и нефтехимии, из них 1/5 доля жидких и газообразных веществ, а лишь 46 % веществ считаются уловленными и обезвреженными (Гос. доклад..., 2011). В нашей стране ежегодно образуется около 700 тыс. тонн загрязняющих веществ в процессе деятельности НПЗ.

Среди субъектов Российской Федерации, сибирский регион представляет нефтяную отрасль от добычи и транспорта нефти до получения и использования продуктов её переработки. Нефтеперерабатывающими предприятиями Сибири ежегодно выбрасываются в атмосферу более 120 тыс. т вредных веществ. Наибольшие выбросы вредных веществ в атмосферу имеют ОАО «ОНПЗ» (55 тыс. т), г. Омск и АО «Ангарская нефтехимическая кампания» (46 тыс. т), г. Ангарск Иркутской области (Цаликов и др., 2009).

Предприятия нефтеперерабатывающей промышленности имеют огромное количество источников поступления загрязняющих веществ в атмосферный воздух (Берлянд и др., 1987; Разяпов и др., 2001), а объемы их выбросов объясняют сложный характер загрязнения атмосферы на прилегающих территориях.

Основными источниками атмосферных загрязнений от предприятий нефтеперерабатывающей промышленности являются постоянно действующие факелы, технологические установки, вентиляционные выбросы, градирни, дымовые трубы, предохранительные клапаны, электрофильтры, негерметичность аппаратуры, а также незапланированные залповые и аварийные выбросы.

Существует мнение, что при переработке нефти доля перерабатываемого сырья, выбрасываемого в атмосферу, в России составляет 0,45%, тогда как на Западе всего 0,1%. Большая доля загрязнения атмосферы приходится на факельное хозяйство НПЗ. Таким образом, влияние на уровень загрязнения атмосферного воздуха характеризуется следующим процентным соотношением: трубчатые нагревательные печи – 50%; реакторы технологических установок – 12%, факелы – 29% и битумные установки – 9% (Соркин, 2003). Кроме того, нефтезаводские печи, применяемые для сжигания топлива, также играют большую роль в загрязнении атмосферы. Трубчатые печи являются головными аппаратами технологических установок и основными потребителями топлива на НПЗ. Доля сжигаемого топлива в трубчатых печах составляет порядка 6-8% от всей массы нефти, оправляемой на переработку. Поэтому данные печи считаются главным потребителем топлива на НПЗ. При их работе в атмосферу поступают такие вредные вещества как углеводороды (в том числе и канцерогенные), диоксид серы, оксид углерода, оксиды азота и пр. Соотношение твердых, жидких и газообразных частиц в выбросах нефтеперерабатывающих предприятий представлено следующим образом: твердые вещества составляют 1,2%, оставшиеся 98,8% включают в себя жидкие и газообразные составляющие (Толочко и др., 2016).

Все эксплуатационные источники поступления загрязняющих веществ в нефтеперерабатывающей отрасли делятся на три группы (Полищук, 2004): первая группа включает в себя процессы, результатом которых являются отходы технологического происхождения, а именно: каталитический крекинг, производство синтетических жирных кислот и элементарной серы и др.; вторая группа характеризуется наличием недостатков конструкции и специфики работы используемого оборудования: печей технологических установок, насосов и компрессоров, оборудования факелов, резервуаров для хранения нефти и нефтепродуктов, нефтеловушек, градирней, прудов-отстойников, шламонакопителей. Данная группа является основным источником токсических веществ, поступающих в окружающую среду. Третья группа подразумевает неквалифицированное обслуживание агрегатов и оборудования, безответственное и халатное отношение работающего персонала при проведении технологических процессов, характерных для данного вида производства. Как правило, следствием такого отношения являются утечка нефти и нефтепродуктов при отборе проб, перелив при заполнении резервуаров, разгерметизация аппаратуры и коммуникационных линий,

слив нефтепродуктов в канализацию при подготовке к ремонту аппаратов и прочие аварийные ситуации.

Огромные объемы мирового потребления нефти, газа и продуктов их переработки объясняют актуальность экологического аспекта данной проблемы. Известно, что зольность легких и средних нефтей составляет 0,001-0,05%, зольность тяжелых нефтей и твердых битумов может достигать 0,1-0,5%, а иногда 1% и более. Состав минеральных компонентов в нефти определяется в золе, получаемой при сжигании нефти. В золе обнаруживаются до 20 различных элементов (Ca, Fe, Si, Zn, Cu, Al, Mg, Ni, V, Na, Sn, Ti, Mn, Sr, Pb, Co, Ag, Ba, Be, Cr и др.), содержание которых, в пересчете на нефть, лежит в пределах 5×10^{-6} - 1×10^{-3} % (Прохорова и др., 2010). По другим данным (Охлопков, 2015) в золе нефтей обнаружены Fe, Mn, Cr, Ti, Co, Ni, Mo, Cu, Zn, Pb, Hg, Sn, Al. Обычно среднее содержание большинства зольных элементов в нефтях ниже соответствующих кларков для осадочных пород, но тяжелые металлы, в том числе Cu, Zn, Pb, Ni, Co, содержатся в золе нефтей в концентрациях, существенно превышающих эти кларки. Другие выбросы в атмосферу являются металлы в виде компонентов твердых частиц (V, Ni и другие) (Best Available Techniques..., 2013). Поэтому исследования, направленные на изучение в составе выбросов данной промышленности содержания микро- и макроэлементов, приобретают особую актуальность.

Оценка каждого из этапов жизненного цикла нефти – разведки, бурения, добычи, переработки, транспорта – особенно актуальна для регионов России, экологическое состояние которых зависит от деятельности предприятий нефтяной промышленности. Однако остаются недостаточно проработанными вопросы сравнительного анализа экологической безопасности предприятий переработки нефти, включая проблемы защиты сопредельных компонентов природной среды в зоне их влияния. Если добыча и транспортировка нефти могут располагаться вдали от населенных пунктов, то объекты нефтепереработки и нефтехимии, как правило, сосредоточены вблизи мегаполисов и водных объектов, требующих пристального внимания с экологических позиций.

1.3 Оценка влияния предприятий нефтеперерабатывающих комплексов на объекты окружающей среды

Нефть и нефтепродукты, а также поллютанты (микроэлементы), связанные с переработкой нефти в готовый продукт, являются одними из самых распространенных загрязнителей почвы Российской Федерации после тяжелых металлов и микроэлементов, особенно для территории Западной Сибири, где ведется активная добыча, переработка и транспорт нефти.

Наибольшее распространение получили работы, связанные с изучением влияния химического загрязнения на разные компоненты природных экосистем, в частности, на почвы и их обитателей (Князев, 2014; Rusek et. al., 2000). Территории, подверженные постоянному загрязнению химическими веществами (металлами), такие как импактные зоны заводов, – удобная модель для исследования воздействия поллютантов и трансформации природной среды, в частности атмосферного воздуха. Работ же, посвященных изучению влияния нефтеперерабатывающих производств и нефтехимических заводов (НХЗ) на атмосферный воздух по данным изучения снежного и почвенного покровов в комплексе немного. В основном большая часть исследований нацелена на изучение влияния нефтепродуктов на участках аварийных разливов и месторождений и степенью загрязненностью таких веществ как углекислый газ, фенолы, бенз(а)пирены, оксиды серы и азота. А исследование микроэлементного состава и ее соединений встречаются редко. Основным путем поступления загрязнителей на территории исследования вблизи НПЗ является осаждение поллютантов из атмосферы за счет гравитационного и турбулентного оседания, дальнейшей адсорбции загрязняющих веществ подстилающей поверхностью, миграции и накоплении веществ в снеговом, почвенном покровах и, соответственно, проникновение в водные экосистемы, донные отложения, растения.

Известно, что в Республике Башкортостан развита нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность, ввиду этого на ее территории сконцентрирован ряд крупных предприятий данной отрасли. И весьма объяснимо существование множества публикаций по комплексным исследованиям влияния нефтехимических заводов, направленных как на изучение атмосферных загрязнений, так и направленных на выявление токсичности нефтесодержащих отходов в г. Ухте и Уфе (Минигазимов и др., 2014; Перхуткин и др., 2013). Вызывает интерес исследование, проведенное в г. Салавате, в котором доказывается взаимосвязь загрязнения атмосферного воздуха – снегового покрова – почвы – сельскохозяйственной продукции, что в дальнейшем требует мониторинга вышеуказанной взаимосвязи и состояния здоровья населения (Степанов, 2012).

Обоснованное отдельное внимание уделяется изучению о содержании опасного канцерогена – бенз(а)пирена в почвенном и снежном покровах в районах функционирования нефтеперерабатывающих заводов в Самаре и Волгограде (Околелова и др., 2015). Важно отметить, что авторами этой работы отмечается факт о низком содержании бенз(а)пирена в исследуемых средах, не превышающих ПДК на территориях санитарно-защитной зоны и жилого массива. Тогда как, исследования в Республике Башкортостан (Мухаметдинова и др., 2012) показывают серьезные превышения нормативов ПДК бенз(а)пирена в выбросах крупных нефтехимических предприятий в республике. Подобные исследования проводились в г. Салавате (Степанов, 2012), Волгограде (Околелова и др., 2015). Имеются исследования в области

токсичности нефтесодержащих отходов (Минигазимов и др., 2014). Исследуется обстановка в районе Саратовского НПЗ (Шляхтин и др., 2014). Более детальное исследование были проведены вблизи Ярославского нефтеперерабатывающего завода по данным снежного покрова (Власов и др., 2011), в результате которого выявлено высокое пылевое загрязнение, во взвеси снега обнаружено повышенное содержание бенз(а)пирена относительно ПДК до 7 раз. В литературе встречаются публикации общего характера о влиянии отходов нефтехимических производств (например, алюмохромовые катализаторы) (Егорова и др., 2014). И немного информации об элементах загрязнителях нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности говорится в работе авторов Республики Башкортостан (Ханипова и др., 2013). В Самаре было изучено загрязнение природной среды тяжелыми металлами в зоне влияния Куйбышевского нефтеперерабатывающего завода (Прохорова и др., 2010). Активно ведутся исследования снежного покрова и других компонентов в Тюменской области в районе газонефтеперерабатывающего и нефтехимического комплексов (г. Тобольск), изучая тяжелые металлы и другие вещества (Шешукова, 2015). Однако, исследователи других стран (Китая, Испании, Америки, Бразилии, Ирана, Италии) также уделяют особое внимание изучению органических соединений в окрестностях объектов нефтехимии (Domínguez-Morueco et al., 2017; Gariazzo et al., 2005; Jafarinejad, 2016; McCoy et al., 2010; Mukerjee et al., 2016; Oliveira et al., 2014; Sarnela et al., 2015; Wei et al., 2014; Zhao et al., 2015; Zhang et al., 2017). Кроме того, в работе (Wolf, 2001) авторы определили корреляцию между мощностью НПЗ и опасными химическими выбросами. Другие исследования в США, посвященные аварийным выбросам на НПЗ, указывают на их вклад в выбросы летучих органических соединений и образование озона в Хьюстоне, (Vuzcu-Guven et al., 2008; Nam et al., 2008). Вместе с тем, с нефтеперерабатывающими заводами связаны эмиссии соединений серы, азота оксидов и твердых частиц, что исследовано в работах (Cetin et al., 2003; Kalabokas et al., 2001; Rao et al., 2008).

Цикл работ исследователей из Италии, Испании, Америки, Китая, Литвы, посвящен проблеме аэрозольного загрязнения с выявлением элементов загрязнителей в окрестностях нефтеперерабатывающих заводов. Исследования микроэлементного состава проб снежного покрова вблизи нефтеперерабатывающего завода, проведенные в Литве показали повышенные концентрации относительно фона $Pb > Cr > Cu > Cd$ (ряд по мере уменьшения коэффициента концентрации) в твердой фазе снега, выявлен средний уровень пылевого загрязнения (Baltrėnaitė et al. 2014; Krastinytė et al., 2013). В г. Джелла (Италия) выявлен повышенный уровень концентрации As, Mo, Ni, S, Se, V и Zn в непосредственной близости нефтехимического производства (Bosco et al., 2005). Подобные исследования проводились в Испании, в окрестностях крупного нефтехимического комплекса Сан-Роке, в основу которых легли данные образцов дымовых труб, собранных на различных установках этого комплекса (de la Campa et al.,

2011). Авторы этой работы пытаются выявить поступающие загрязняющие компоненты от каждой установки завода, определяя высокие уровни содержания микроэлементов. Другое исследование, направленное на отслеживание выбросы $PM_{2.5}$ от конкретного объекта нефтеперерабатывающего комплекса в США, показали, что концентрации $PM_{2.5}$ были намного больше, чем фоновые уровни (Kulkarni et al., 2007). Зарубежные исследователи, в последнее время, стали изучать более детально вопрос использования катализаторов, процесс каталитического крекинга и связанные с ними изменения в составе атмосферных выбросов. Выявлены повышенные содержания редкоземельных элементов и нарушенные естественные закономерности распределения лантаноидов в мелких частицах воздуха ($PM_{2.5}$) в окрестностях нефтеперерабатывающих заводов Испании и США, сформированные за счет выбросов от установок каталитического крекинга, использующих катализаторы, в составе которых содержатся редкоземельные элементы (Bozlaker et al., 2013; Du, 2015; Kulkarni et al., 2006, 2007; Moreno et al., 2008, 2010). Еще в 1985 году группа авторов впервые предположили, что концентрации лантаноидов в тонкодисперсных частицах ($PM_{2.5}$) могут использоваться в качестве уникальных индикаторов для выбросов нефтеперерабатывающей промышленности (Olmez & Gordon, 1985). Аналогичные исследования в Турции показали резкое увеличение лантаноидов (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb и Y) на промышленных объектах вблизи нефтеперерабатывающего завода (Odabasi et al., 2016). Например, в Канаде самые низкие концентрации лантаноидов были обнаружены на участке, который имеет минимальное антропогенное воздействие, тогда как, самые высокие концентрации всех лантаноидов были обнаружены на участке, расположенному менее чем в 2 км к юго-востоку от крупного нефтехимического комплекса. Отношения La/Ce и La/Sm на этом участке были соответственно 4,1 и 39, что указывает на то, что установка по переработке нефти оказывает значительное влияние на выбросы лантаноидов на этом участке. Эти результаты подтверждают, что модели распределения лантаноидов и коэффициенты обогащения La являются полезными индикаторами для отслеживания выбросов твердых частиц от нефтеперерабатывающих объектов, расположенных на расстоянии до 50 км от места отбора проб (Celo et al., 2012). Еще одна работа посвящена исследованию 15 металлов (алюминий, кадмий, хром, кобальт, медь, железо, свинец, марганец, молибден, никель, платина, кремний, серебро, ванадий и цинк) и пылевым частицам, собранной во время загрузки и выгрузки четырех различных типов твердых катализаторов (Ni-Mo, Co-Mo, Pt-Re и цеолит), на нефтеперерабатывающем заводе NOVENSA на Виргинских островах в США (Lewis et al., 2012).

Перечисленные выше различные исследования на территориях, подверженных влиянию предприятий нефтепереработки и нефтехимии направлены как на выявление опасных

компонентов в составе выбросов конкретных заводов, так и для определения вклада деятельности предприятия данной промышленности в экологическую ситуацию города в целом.

По анализу отечественной и зарубежной литературы, к настоящему времени достаточно хорошо изучены органические компоненты нефтяного загрязнения, но сопутствующие им поступление в окружающую среду различных химических элементов, в том числе и тяжелых металлов, мало изучалось. Доля нефтепереработки в таком загрязнении не оценивалась в достаточном объеме.

Для наибольшей эффективности методов контроля и мониторинга уровня загрязнения окружающей среды необходимо принимать во внимание степень урбанизированности территории, так как наряду с компонентами, характерными для определенного вида производства, возможно содержание веществ, типичных для большей части промышленных отраслей. Необходимо максимально точное фиксирование всех видов загрязняющих компонентов, для выявления которых требуется более тщательное исследование по методикам, не используемым ни предприятиями, ни экологическими организациями по контролю загрязнения окружающей среды. Таковым является анализ депонирующих сред, которые находятся в непосредственной связи с атмосферой, к примеру, снеговой покров и почв, выступающие в качестве хранилища вредных составляющих.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КРАТКАЯ ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Урбанизация и развитие промышленности за последнее столетие охватили большинство районов Сибири с ее мощной сырьевой базой. Сибирь стала одним из основных источников нефти и газа. Нефтяные и газовые промыслы обеспечивают различные районы страны сырьем, которое перерабатывается на крупных нефтеперерабатывающих и нефтехимических комплексах России и Казахстана. К таковым можно отнести производства «Газпромнефть-Омский нефтеперерабатывающий завод», Акционерное общество «Ачинский нефтеперерабатывающий завод Восточной нефтяной компании» (АО «АНПЗ ВНК»), ТОО «Павлодарский нефтехимический завод», ООО «Томскнефтехим» (дочернее предприятие СИБУРа). Территории в окрестностях перечисленных четырех предприятий являются объектом исследований.

2.1 Физико-географическая и геоэкологическая характеристика гг. Омска, Ачинска, Павлодара, Томска

Географическое расположение гг. Омска, Ачинска, Павлодара и Томска изображено на рисунке 2.1



Рисунок 2.1 – Физико-географическое расположение городов Омска, Ачинска, Павлодара и Томска на карте

2. *Омск* – один из крупнейших городов Западно-Сибирского региона России, административный центр Омской области, расположенный на слиянии рек Иртыш и Омь.

Омская область на западе и севере она граничит с Тюменской областью, на востоке – с Томской и Новосибирской областями, на юге и юго-западе – с Республикой Казахстан. Площадь

Омска – 566,9 кв. км. Территория города разделена на пять административных округов: Центральный, Советский, Кировский, Ленинский, Октябрьский. Численность населения города на 1 января 2017 года составляет 1 166 092 человека, что составляет 8 место среди субъектов России.

В настоящее время Омск – крупнейший промышленный, научный и культурный центр Западной Сибири, обладающий высоким социальным, научным, производственным потенциалом. Расположение города на пересечении Транссибирской железнодорожной магистрали с крупной водной артерией (рекой Иртыш), наличие аэропорта обеспечивают динамичное и разностороннее развитие города.

Сложившаяся структура экономики города определяет Омск как крупный центр обрабатывающей промышленности, основу которой составляют предприятия топливно-энергетических отраслей, химической и нефтехимической промышленности, машиностроения, пищевой промышленности (Офиц. портал адм. г.Омска).

Климат Омска – резко-континентальный с морозной зимой и тёплым или жарким летом. Средняя температура воздуха в Омске, по данным многолетних наблюдений, составляет +1,7 °С. Среднегодовое количество осадков – 400 мм. Снежный покров наиболее высок (38 см в среднем) в феврале и марте.

Преимущественно равнинная местность и отсутствие высоких гор способствует беспрепятственному прохождению потоков воздуха. На протяжении всего года, а также в холодный период доминирующим направлением для ветров является юго-запад, в теплый период - северо-запад (рисунок 2.2). Скорость ветра в течение года в среднем 3,0 м/с. (Все данные для построения направлений ветров были взяты с архива погоды <https://rp5.ru>)

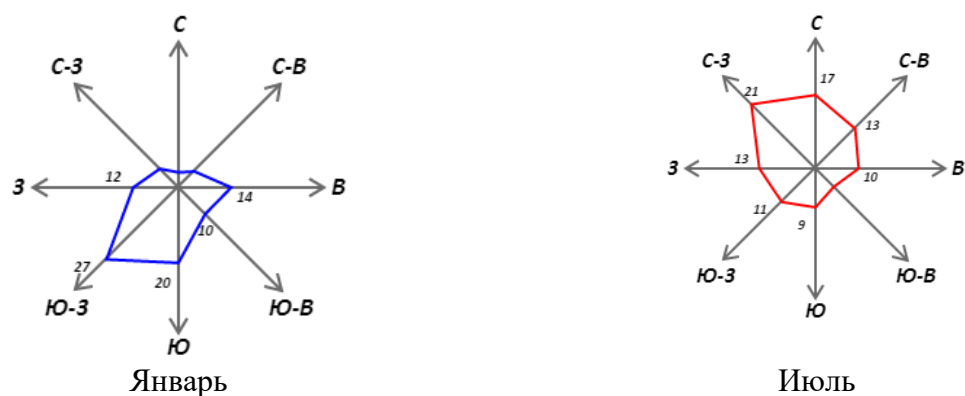


Рисунок 2.2 – Направления ветров в зимний и летний периоды в г. Омске

Местность относительно плоская, с преобладающими абсолютными отметками 100-140 м. По территории Омской области с юго-востока на северо-запад протекает река Иртыш. Эта важная водная артерия и транспортная магистраль протянулась более чем на 1000 км.

Почва в Омской области песчаная, илистая. Вдоль Иртыша, наблюдается «оазисный» микроклимат, с более лесистым и овражным ландшафтом. Здесь же самые плодородные земли региона. В северной части города преобладают выщелоченные черноземы, серые лесные, луговые и черноземно-луговые почвы в комплексе с солонцами. На юге города преобладают черноземы обыкновенных и лугово- черноземных в комплексе с солонцами до 25 %, а также на юге Омска наблюдаются южные и обыкновенные черноземы.

Геоэкологическая характеристика. Экологическая обстановка в Омске связана с величиной города-миллионника и наличием в нём большого числа крупных производств.

В административном отношении город разделен на пять округов: на левом берегу р.Иртыш расположен Кировский округ, на правом берегу - Центральный, Октябрьский, Ленинский, Советский. Особенностью города Омска является расположение крупных промышленных производств в жилой зоне. Промышленность г. Омска представлена несколькими узлами. Наиболее мощным по концентрации промышленных объектов и специфичности отраслей, характерных для Омского региона, является Северо-Западный промышленный узел (Советский административный округ). На данной территории сконцентрированы крупные предприятия нефтехимической, нефтеперерабатывающей и химической отраслей промышленности: ОАО «Газпромнефть-Омск», Омский завод СК, предприятия ОАО «Транссибнефть», ЗАО «Завод пластмасс». Кроме того, в последние годы на базе этих крупных предприятий создано большое количество предприятий среднего и малого бизнеса с разнообразными видами деятельности. Вторым по мощности промышленным узлом является Октябрьский, представленный предприятиями нефтехимии, радиотехнической промышленности и машиностроения: ОАО «Омкшина», ЗАО СП «Матадор-Омкшина», ОАО «Техуглерод», ФГУП ПО «Полет», ФГУП ОМО им. Баранова, ФГУП «СПС», ОАО ОМКБ, ФГУП Омский завод «Автоматика», ФГУП КБ автоматики ГУП «ОНИИП». В Ленинском административном округе крупные промышленные предприятия: ФГУП ОмПО «Иртыш», ГУП «Омсктрансмаш», ОАО «Омсквагонзавод», ОАО «Апрес». Все данные предприятия являются источниками экологической опасности, так как значительное их количество находится в жилых кварталах города, где отсутствуют условия для соблюдения границ санитарно-защитных зон (СЗЗ),

На территории Омской области ежегодно образуется около 5,0 млн. т отходов производства и потребления, из которых используется и обезвреживается более 50 % (это, в основном, отходы растительного и животного происхождения) (Экологический паспорт Омской области).

Государственный мониторинг качества атмосферного воздуха в городе Омске в 2016 году осуществляло ФГБУ «Обь-Иртышское управление по гидрометеорологии и мониторингу

окружающей среды» (далее ФГБУ «Обь-Иртышское УГМС») на 10 стационарных наблюдательных постах (это минимальный порог в городах с населением более 1 млн. жителей), включающих 6 постов федеральной наблюдательной сети и 4 поста региональной наблюдательной сети, два из которых автоматизированы и работают в круглосуточном режиме (рисунок 2.3).



Рисунок 2.3 – Карта-схема расположения стационарных постов наблюдений за загрязнением атмосферного воздуха (Доклад ... , 2017).

Наблюдения на стационарных постах проводились за содержанием следующих вредных веществ: пыль, диоксид серы, оксид углерода, диоксид азота, оксид азота, сероводород, фенол, сажа, хлористый водород, аммиак, формальдегид, бензол, толуол, ксилол, этилбензол, бенз(а)пирен и 9 тяжелых металлов (железо, кадмий, магний, марганец, медь, никель, свинец, хром, цинк). Дополнительно на региональном пункте наблюдений за загрязнениями (ПНЗ) № 28 определялись 15 полиароматических углеводородов (флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, индено-пирен, пирен, перилен, хризен, бенз(а)пирен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(а)антрацен, дибенз(аh)антрацен, бенз(ghi)перилен, бенз(е)пирен).

Главную роль в структуре выбросов, загрязняющих атмосферный воздух в городе Омске, играют выбросы от деятельности предприятий промышленности, теплоэнергетики, объектов производства и распределения газа и воды, автомобильного транспорта. Уровень загрязнения (ИЗА) в 2016 году по сравнению с 2015 годом изменился от «низкого» до «повышенного» в Октябрьском АО и в целом по городу Омску.

На территории Омской области в 2016 году 670 хозяйствующих субъектов, имевших 16333 стационарных источника загрязнения атмосферного воздуха, выбросили в атмосферу 200,0 тыс. тонн загрязняющих веществ. В г. Омске в 2016 году в атмосферный воздух выброшено 164,9 тыс. тонн загрязняющих веществ или 82,4 процента общего их количества (Доклад..., 2017). Основные крупные предприятия г. Омска отображены на карте (рисунок 2.4)

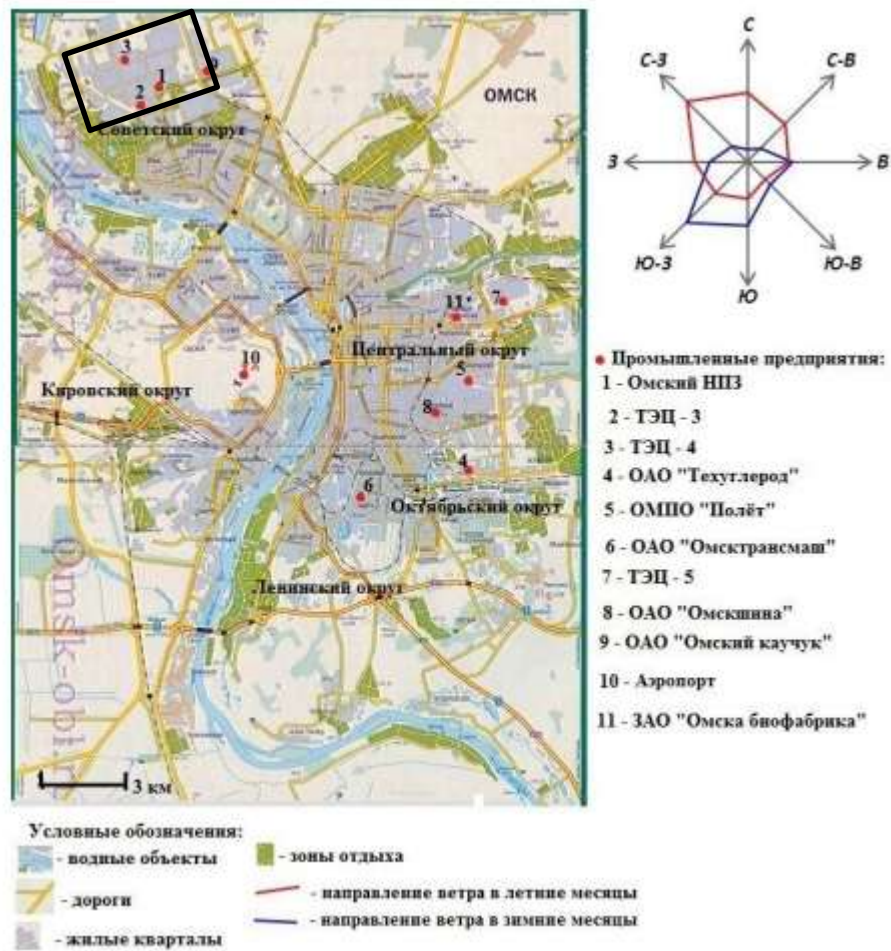


Рисунок 2.4 – Карта территориального деления города Омска и основные предприятия (Григорьев и др., 1999)

Рост и развитие города повлекло и увеличение промышленного производства и расположение его в свободных районах, но вблизи транспортных развязок и селитебной зоны.

Независимыми исследователями (организациями) также производились экологические исследования. В 1991 – 1999 гг. ГП «Березовгеология» (Григорьев и др. 1999) выполнены работы по геолого-экологическому картографированию Омского промышленного района с оценкой техногенных изменений геологической среды и определением ее экологического состояния. В исследованиях, проведенных ГП «Березовгеология» (в рамках целевой программы «Геоэкология России», 1991 – 1992 гг.) при изучении аэрогенных ореолов загрязнения снегового покрова в расчет принималась только твердофазовая часть, осаждаемая на фильтрах при таянии и

фильтрации снеговых проб. Выявлены определенные тенденции и закономерности распространения и концентрации химических элементов. При сравнении содержания химических элементов в снеговом покрове все элементы разделились на: склонные к концентрации в снеговой пыли ($K_c > 2$), (Hg, Sn, Cd); слабо концентрирующиеся в снеговой пыли ($1 < K_c < 2$), (As, Pb, Zn, Cu); элементы с тенденцией к снижению концентрации в снеговой пыли ($K_c < 1$), (Co, Cr, V, Mn, Zr, Nb, Ti).

С 2013 года сотрудниками кафедры геоэкологии и геохимии ТПУ и НПО «Мостовик» (Литау В.В.) проводилась площадная снегогеохимическая съемка для актуализации новых данных геоэкологической обстановки на территории города. В частности, было проведено ранжирование территории города по приоритетным источникам загрязнения, выявлены содержания химических элементов в составе проб, также было оценено загрязнение снежного покрова тяжелыми металлами в окрестностях разнопрофильных промышленных объектов Октябрьского промузла города, проведена экоминералогическая характеристика пылевых аэрозольных частиц в окрестностях ТЭЦ-5 г. Омска. Проводились исследования по эколого-геохимической характеристике г. Омска по данным изучения почв и листьев тополя (Жорняк Кузьмина, Губина, 2016). Отдельно проводилась оценка загрязнения почвы и растений хромом и свинцом на участках в зоне влияния ТЭЦ (Созонов и др., 2016). Другими исследователями определялись содержания валовых форм тяжелых металлов (Cu, Zn, Cd, Pb, Ni, Cr) (Матвейчик и др., 2017). Атмосферный воздух г. Омска особо загрязнен бенз(а)пиреном (Пархоменко и др., 2016), являющийся опасным канцерогеном для здоровья населения.

В целом, в г. Омске расположено достаточно большое количество предприятий, основу из которых составляет нефтехимическая отрасль и приборостроение. Особое внимание привлекает деятельность Омского нефтеперерабатывающего завода, ввиду его близкого расположения к жилым и сельскохозяйственным районам.

Город Ачинск расположен в Западной части Красноярского края, входит в его состав и имеет административно - территориальное подчинение краевому центру – Красноярску. Город расположен в 160 км к западу от Красноярска, на отрогах хребта Арга, на правом берегу Чулыма (правый приток Оби), при пересечении его с Транссибирской магистралью. Площадь территории: 10175 Га, по численности населения Ачинск является третьим населенным пунктом в крае после Красноярска и Норильска (Офиц. интернет-портал адм. г. Ачинска).

Климат Ачинского района резко континентальный, характеризуется значительным суточными и годовыми колебаниями температур воздуха, с продолжительной суровой зимой и коротким жарким летом. Самым теплым месяцем является июль, самым холодным январь. Климатическая характеристика по многолетним данным Ачинской метеостанции следующая: среднемесячная температура января -17.9 С, среднемесячная температура июля $+18.1$ С,

среднегодовое количество осадков составляет – 520 мм, из них 372 мм приходится на тёплый период, число дней со снежным покровом – 172 дня, снежный покров отличается небольшой мощностью. На территории города преобладают ветра юго-западного и западного направления, в начале зимы и весной они достигают наибольшей силы. Повторяемость направления ветра в зимнее и летнее время изображена на рисунке 2.5 (Все данные для построения направлений ветров были взяты с архива погоды <https://rp5.ru>)

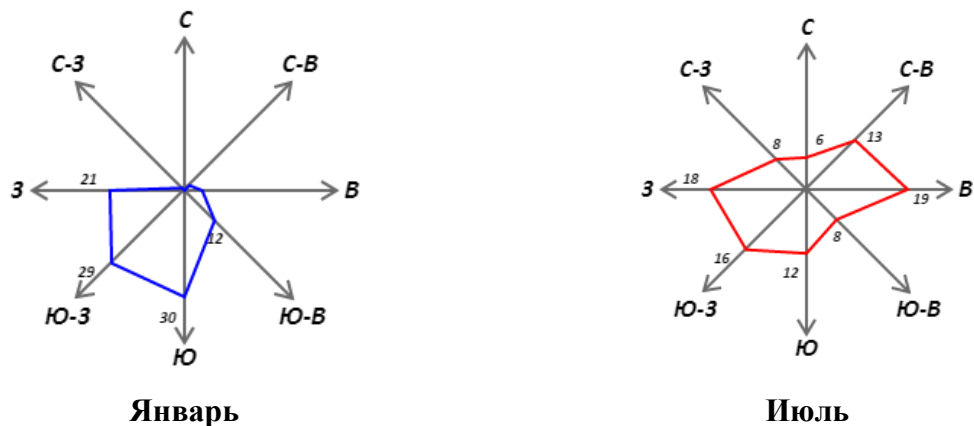


Рисунок 2.5 - Повторяемость направления ветра в зимнее и летнее время года в г. Ачинске

Район г. Ачинска находится на сочленении двух физико-географических стран - Западно-Сибирской равнины и Алтае-Саянской горной страны. Река Чулым - основная водная артерия. В районе города река имеет переходный характер, от горного к равнинному. Питаются реки в основном за счет атмосферных осадков и грунтовых вод. Почвенный покров, в основном, представлен серыми лесными почвами (32% от площади округа), среди которых темно-серые – 20,1%, и черноземами (23,6%) с преобладанием выщелоченных (13,9%) и оподзоленных (6,1%).

Климатические условия в г. Ачинске неблагоприятны для рассеивания примесей. Частые застои воздуха, высокая повторяемость приземных инверсий, слабые ветра, туманы и др. приводят к накоплению примесей в атмосфере и формированию высоких уровней загрязнения воздуха (Ежегодник ..., 2013).

На сегодняшний день г. Ачинск является одним из крупнейших промышленно-транспортных, административно-хозяйственных, культурных центров Красноярского края. В городе сформирован мощный многоотраслевой промышленный узел. Основную роль в промышленности несут крупные предприятия города: Ачинский глиноземный комбинат (АГК), Ачинский нефтеперерабатывающий завод (АНПЗ) и объединение стройиндустрии.

На 01.01.2007 года по данным Единого государственного реестра предприятий и организаций хозяйственную деятельность осуществляли 1677 хозяйствующих субъектов. Промышленный комплекс на начало прошлого года включал в себя 17 крупных и средних промышленных предприятий. Крупные предприятия города: ОАО "Ачинский НПЗ", АО

"Ачинский глинозёмный комбинат" (основные градообразующие предприятия), АО "Стройиндустрия", АО "Стройматериалы", ООО Глиноземсервис, ООО "Ачинскцветметсервис", ООО "Карат", АО "Ачинскхлебопродукт", ООО "Мясокомбинат", АО "Ачинский молочный завод", ООО "Кондитерская фабрика "Ачинская"", деревообрабатывающий завод, асфальтовый завод, механический завод и другие, обувная фабрика, фабрика меховых изделий, мебельная фабрика и другие. Городские предприятия выпускают готовый глинозем, содопродукты, цемент, мазут топочный, битум нефтяной и так далее. Поблизости от города идет добыча угля (Канско-Ачинский угольный бассейн), известняка, марганца, кирпичных и тугоплавких глин, песчано-гравийной смеси, строительного камня.

Длительное и интенсивное развитие промышленного производства и расширение городской черты города Ачинска привело к существенному изменению окружающей среды.

Наблюдения за загрязнением атмосферного воздуха города Ачинска осуществляются на 3 стационарных постах государственной наблюдательной сети (ГНС) ФГБУ «Среднесибирское УГМ» (№2, №3, №4) (рисунок 2.6).



Рисунок 2.6 – Схема размещения стационарных постов наблюдения за загрязнением атмосферного воздуха в г.Ачинске (ПНЗ №2 – ул.Назарова, 28а; ПНЗ №3 – Квартал 76, №1; ПНЗ №4 – Привокзальный район, 3 мкрн, 1) (Обзор ..., 2017)

В атмосферном воздухе города измеряются концентрации диоксида серы, оксида углерода, взвешенных веществ, диоксида и оксида азота, формальдгида, бенз(а)пирена.

В 2016 г уровень ИЗА составлял > 7 , что характеризует повышенный уровень загрязнения атмосферы. Однако, принимая во внимание структуру воздуха других районов Красноярского края, можно сделать двоякие выводы. Так, например, в показаниях за 4 квартал наблюдается превышение концентрации взвешенных веществ гигиенического норматива (ПДКс.с.) в нескольких городах: Ачинск, Лесосибирск, Красноярск, лидером из которых является г. Лесосибирск со средним значением 1,47 ПДКс.с. Тогда как в г. Ачинске зафиксировано

понижение данного показателя в сравнении с тождественным периодом за 2015 г. (Обзор ... Красноярск., 2017).

В Ачинском районе зафиксировано около 700 источников выбросов загрязняющих веществ (Гос. доклад..., 2016).

Локация города в границах Центрально-Красноярского экономического района считается наиболее освоенной территорией Красноярского края. Экология края формировалась под воздействием в равной степени как естественных факторов, так и техногенных. Природно-климатическая специфика края предопределила происхождение разнообразных естественных комплексов (ландшафтов), которые подверглись весомым преобразованиям в результате непрерывного технологического прогресса. Область расположена на границе двух физико-географических стран - Западно-Сибирской равнины и Алтае-Саянской горной страны. Контрастность природных условий в сочетании с интенсивной и долговременной деятельностью человека обусловили широкий спектр техногенных ландшафтов, одним из которых является промышленный тип.

В комплекте Госгеолкарты-200 второго издания имеются обобщенные результаты геологического картирования, поисково-разведочных, гидрогеологических, эколого-геологических работ и тематических исследований, проведенных на данной территории в 1960-1980 г. Сбор информации для исследования проходил непосредственно в районе промышленно-транспортного узла г. Ачинска, представленного несколькими отраслевыми направлениями: цветная металлургия, нефтепереработка, топливно-энергетический сектор. Представителем цветной металлургии является Ачинский завод по производству глинозема (АГК), в хвостохранилище которого сбрасывается 5 млн.т. шлама в год, вследствие чего окружающая территория признана экологически опасной, т.к. концентрация щелочей в шламе превышает допустимые нормы. Нефтепереработка осуществляется на заводе (АНПЗ), расположенном на расстоянии в 20 км в северном направлении от города. Энергетика представлена Назаровской ГРЭС. Помимо названных предприятий в Ачинском регионе (гг. Ачинск, Назарово и др.) осуществляют деятельность учреждения по выпуску строительных материалов, а также пищевой, легкой, деревообрабатывающей продукции (Гос. геол. карта РФ ..., 2001).

Оценка уровня накопления химических элементов в почвах проводилась согласно пояснительной записке к гос.геол.карте (Берзон и др., 2001), по величине суммарного коэффициента загрязнения (Z_c), при расчете которого учитывались элементы: Pb, Zn, Cd, As; Cu, Co, Cr, Ni, Mo, Sb, B; V, Mn, Ba, Sr, W, относящиеся к 1-3 классам опасности; Sn, P, относящиеся ко II и III группам токсичности, а также характерные для некоторых техногенных аномалий Be и Ag, многие соединения которых токсичны.

В аномалиях, обусловленных влиянием АНПЗ, основными загрязнителями во всех средах являлись, по мнению исследователей (Гос. геол. карта РФ..., 2001) Be, Mo, W, Ni. С деятельностью АГК связывали накопление в почвах Be, Pb, Cu и Li в донных осадках. Типичным элементом дорожно-транспортных ландшафтов был установлен Pb, образующий небольшие по размеру, но контрастные ореолы вблизи автодорожных магистралей, в населенных пунктах. Элементный состав ореолов загрязнения в снеговом покрове имел отчетливо «техногенный» характер и коррелировался с техногенными аномалиями в почвенном слое согласно проведенным экологическим работам в 1960-е годы. В северной части выделялся крупный комплексный ореол (W, Cu, Sn, Mo и др.), источником которого вероятно были аэрогенные выбросы АНПЗ. Таким образом, небольшие экологические исследования в рамках составления геологической карты Госгеолкарты-200 РФ, проведенные в прошлом столетии имеют явно устаревший характер, учитывая темпы развития промышленности и степень изменения технологических характеристик на заводах.

Например, в работах (Дворецкая, 2006; 2007) рассмотрено состояние окружающей среды самого города, при этом, автор учитывал влияние в основном Ачинского глиноземного комбината и объектов стройиндустрии. В исследовании использовали несколько природных сред: почвы, снежный покров, поверхностные и подземные воды, промышленные стоки АГК. В результате был проведен факторный анализ. Фактор щелочных металлов (Na и K) выявлен во всех исследуемых объектах, поскольку производство глинозема связано с переработкой щелочных пород. Следующий фактор объединяет группу щелочноземельных металлов: Sr и Ba – в снеговых, поверхностных и грунтовых водах; Sr, Ba и Ca – в твердой фазе снега; Sr, Ba, Ca и Mg – в почвах. Данная ассоциация интерпретируется как фактор цементного производства. Ассоциация Cr–Ni–Mo интерпретируется неоднозначно: пространственно фактор во всех депонирующих средах не имеет ареального распространения. В черте города выделяются небольшие ореолы, что, возможно связано, с такими источниками выбросов, как теплоэнергетические установки, автотранспорт, глиноземное производство.

Контроль за концентрациями некоторых металлов проводится на двух постах, о чем говорилось выше по тексту. Однако за пределами города и в селах таковых исследований и наблюдений не имеется. За чертой города на расстоянии 18 км от города в северной зоне расположен Ачинский нефтеперерабатывающий завод, который также может являться потенциальным источником загрязняющих компонентов и оказывать влияние на прилегающие территории и рядом расположенные села.

г. Павлодар расположен в северо-восточной части Республики Казахстан. Областной центр – город Павлодар, расположен на берегу Иртыша, самой крупной реки Казахстана. Область граничит на севере – с Омской, северо-востоке – с Новосибирской, на востоке – с Алтайским

краем Российской Федерации, на юге – с Восточно-Казахстанской и Карагандинской областями, на западе с Акмолинской и Северо-Казахстанской областями Республики Казахстан.

Территория Павлодарской области расположена по большей части на юге Западно-Сибирской равнины в среднем течении Иртыша. По последним данным площадь области 124,8 тыс. км², что составляет 4,7% от общей площади, занимаемой Республикой Казахстан.

Климат в области умеренный, резко континентальный. Здесь не являются редкостью длительные суровые зимы с толстым снежным покровом (средние температуры января $-19,5^{\circ}\text{C}$ на севере $-17,5^{\circ}\text{C}$ на юге) и жаркие лета с небольшим количеством осадков (средние температуры июля около 20°C на севере, 22°C на юге). Возможны сильные ветра и метели зимой и пылевые бури, и суховеи в остальное время года. Среднегодовое количество осадков составляет на юге 220-240 мм, на севере- 305 мм, в горах - 320 мм. (Погода и климат...).

Изучаемый район относится к местности с активной ветровой деятельностью, но со слабыми ветрами (рисунок 2.7).

В зимний период преобладают ветры западного и юго-западного направлений, иногда достигающие скорости более 15 м/с и вызывающие сильные бураны и метели.

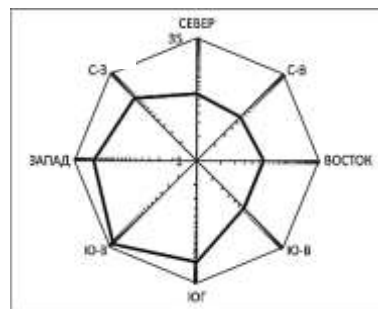


Рисунок 2.7 - Средние повторяемости направления ветра по данным Павлодарского центра гидрометеорологии, %

Снежный покров появляется в последней декаде октября, местами в начале ноября. Примерно 10-15 ноября образуется устойчивый снежный покров, который держится в северных районах до 5-10 апреля, на юге – до конца марта. Число дней со снежным покровом – 130-155.

Характер поверхности территории неоднородный и определяется тем, что она охватывает значительную часть двух крупных геоморфологических областей: Западно-Сибирской низменности и Казахского мелкосопочника. Территория Павлодарской области в геологическом отношении относится к южной части Западно-Сибирской плиты, сложенной породами осадочного магматического и метаморфического генезиса от допалеозойского до современных возрастов и северо-восточной части Казахского мелкосопочника.

Рельеф Павлодарской области большей частью степной и равнинный, только на крайнем юге и юго-западе имеются горные отроги Сарыарки - горы Баянаульские, Кызылтауские и другие. В соответствии с природной зональностью на севере области распространены южные

черноземы. На большей части области, в её средней полосе господствуют темно-каштановые почвы. На крайнем юге области преобладают каштановые почвы. (Отчет по мероприятию ..., 2008).

Павлодарская область является одним из ведущих горнодобывающих регионов Казахстана. Павлодар – организующий центр Павлодарско-Экибастузского промышленного узла. Основополагающие направления областной экономики - горнодобывающая и химическая промышленность, нефтепереработка, черная и цветная металлургия, а также энергетика, что является причиной повышенного уровня загрязнения техногенного типа. Огромный природно-ресурсный потенциал области, наличие развитой производственной и социальной инфраструктуры, высокий научно-технический потенциал, ее связующая роль между Центральной Азией и Сибирью привлекают пристальное внимание промышленников и предпринимателей различных стран и континентов.

Промышленный потенциал региона определяют крупные экспортоориентированные промышленные компании. На долю области приходится около 7% промышленного производства Республики, около 70 % республиканской добычи угля, 3/4 республиканского производства ферросплавов, около 40 % республиканского производства электроэнергии и нефтепродуктов.

Одной из значительных экологических проблем в Павлодарской области является загрязнение атмосферного воздуха. Пятая часть всех выбросов загрязняющих веществ в атмосферу в стране приходится на Павлодарскую область, экологическая ситуация характеризуется как напряженная (Ажаев, 2007).

В 2015 году эмиссия вредных веществ в атмосферу от стационарных источников крупных предприятий составила 532,2 тыс.тонн. Выбросы с учетом предприятий II, III, IV категории составляют 568,3 тыс. тонн. (Нац. доклад ..., 2015). В 2015 году общий объем образованных отходов в отраслях цветной металлургии составил 6025,37 тыс. тонн, в черной металлургии – 1391,29 тыс. тонн, в теплоэнергетике – 8465,53 тыс. тонн, в горнодобывающей промышленности – 237497,69 тыс. тонн, в нефтеперерабатывающей отрасли – 26,602 тыс. тонн (Нац. доклад ..., 2015).

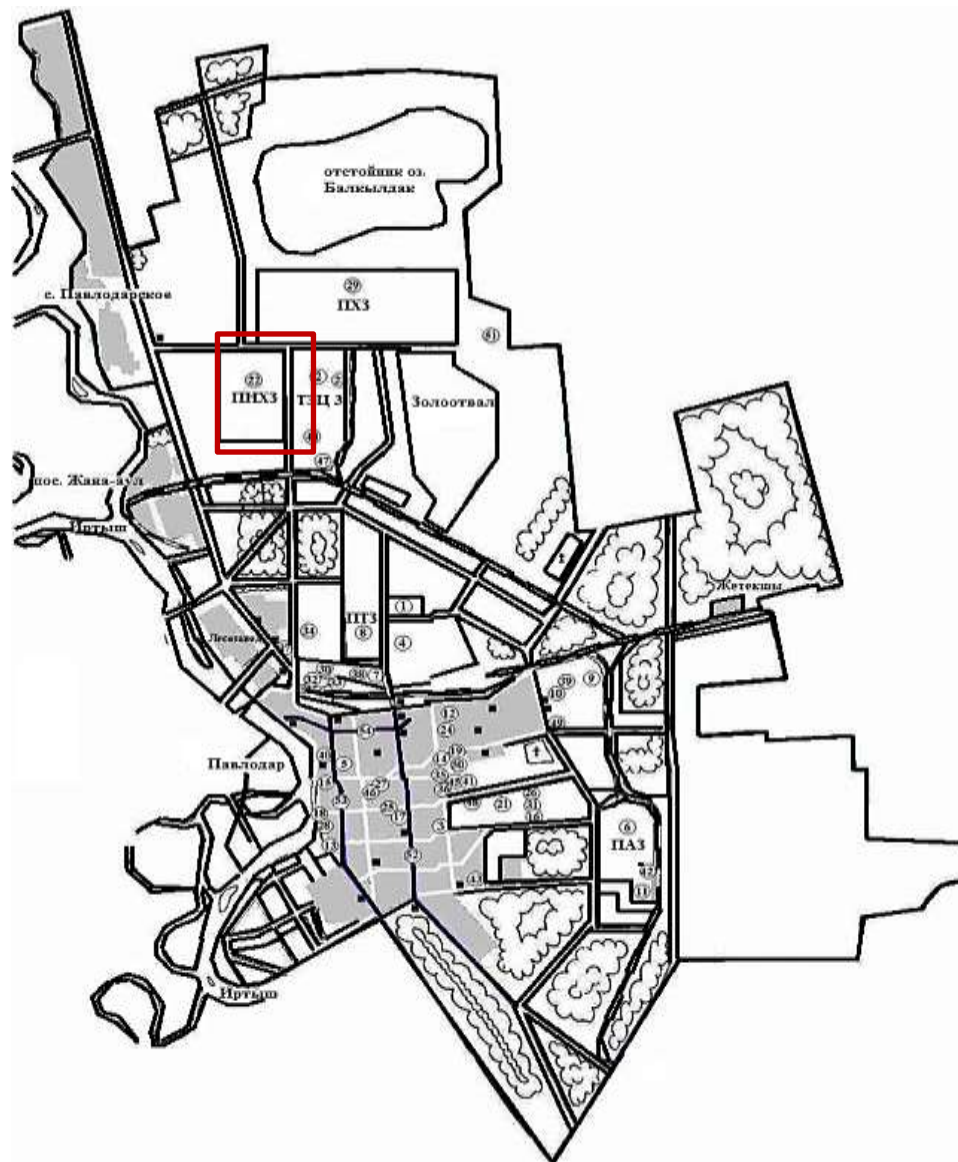
Согласно статистическим данным РК на территории Павлодарской области расположены порядка 865 предприятий промышленности, природопользователей, осуществляющих выбросы в атмосферу из 3 880 источников (Ажаев, 2007). На рисунке 2.8 представлены основные предприятия города.

Наблюдения за состоянием атмосферного воздуха в г. Павлодаре ведутся на 6 стационарных постах. Воздух более всего загрязнен сероводородом и взвешенными частицами (пыль). В северной промзоне зафиксирована концентрация этилбензола - 4,8 ПДК. Также проводились наблюдения за химическим составом снежного покрова (сульфатов, хлоридов,

гидрокарбонатов, ионов кальция, ионов натрия, ионов калия и ионов магния). Комитетом экологии Павлодара проводится и мониторинг состояния почв в городе и в промышленной зоне. Так, в пробах почв, отобранных в различных районах, концентрации хрома находились в пределах 0,3-4,6 мг/кг, свинца 10,8-28,1 мг/кг, цинка – 18,05-35,5 мг/кг, меди – 0,7-1,95 мг/кг, кадмия – 0,1-0,33 мг/кг. Концентрация цинка превышает норму в районе санитарно-защитной зоны Павлодарского нефтехимического завода – 1,5 ПДК (Информац. Бюллетень РК)

На территории города Павлодара были выполнены независимые исследования эколого-геохимического характера. По результатам площадной съемки снегового покрова (Ажаев, 2007) уровень концентрации химических элементов в водной фазе снегового покрова различных зон г. Павлодара неодинаков, что отражает специфику разнопрофильных производств. В северной промышленной зоне были выявлены повышенные концентрации Hg, Be, Ni, Sr, V в водной фракции снега. На данной территории функционирует нефтеперерабатывающий, химический заводы и две ТЭЦ. Было установлено, что максимально среднее содержание таких элементов, как: Sr, Zn, Cu, Pb, Ni, V, Cr, Co, Be, Mo в северной промзоне как в снеговой воде, так и в твердой фракции снега. Для твердой фракции снегового покрова города Павлодара характерна кадмиево-бериллиевая, кадмиево-марганцевая и цинко-бериллиевая геохимическая специализация (Ажаев, 2007).

В то же время на территории города была проведена площадная съемка листвы тополя черного (Шаймарданова и др., 2010), в результате которой было выявлено неравномерное распределение химических элементов. Был исследован элементный состав волос детей г. Павлодара, в результате которого авторы поделили территорию города на зоны и определили участки максимального концентрирования химических элементов. Содержание Hg, Ba, Sb, Zn, Cr в волосах детей максимально выявлено в северной части города. Авторы исследований связывают это с расположением вблизи промышленной зоной, где функционируют нефтехимический, химический, ТЭЦ. (Корогод, 2010). Также был изучен элементный состав солевых образований (накипи) на территории области (Арынова, 2016).



1 – ТЭЦ-1; 2 – ТЭЦ-3; 3 – АО «Павлодарские тепловые сети»; 4 – АО «Севказэнергоремонт»; 5 – АО «Павлодарская электроснабжающая компания»; 6 – АО «Алюминий Казахстана»; 7 – «Трамвайное управление»; 8 – АО «Павлодартрактор»; 9 – ПЗАО «Вторчермет»; 10 – «Павлодаршина»; 11 – ТЭЦ-1; 12 – Отдел железной дороги; 13 – АО «Судостроитель»; 14 – ОАО «Павлодар Пинскадров»; 15 – ПФ ТОО «Кастинг»; 16 – ОАО «Павлодарский машиностроительный завод»; 17 – «Востокгазоочистка»; 18 – Предприятие водных путей; 19 – ТОО ФК «Ромат»; 20 – АО ЖБИ-1; 21 – ЖБИ-3; 22 – АО «ПНЗ ССЛ»; 23 – АО «Картонно-рубероидный завод»; 24 – Радиотелевизионный передающий центр; 25 – Швейная фабрика «8 Марта»; 26 – ТОО «Арго»; 27 – АО «2Сут»; 28 – АО «Павлодарсоль»; 29 – ОАО «Павлодарский химический завод»; 30 – АО «Павлодармолоко»; 31 – ТОО «Кварц»; 32 – АО «Роса»; 33 – Хлебобулочный комбинат; 34 – АО «Медполимер»; 35 – ТОО «Пластфарм»; 36 – ТОО «Агрорезинотехника»; 37 – АО «Камкор»; 38 – АО «Иртыш-Лада»; 39 – «Павлодаррезинотехника»; 40 – АО «Энергострой»; 41 – АО ОТ «Автобаза спецмашин»; 42 – АО «Строймонтаж»; 43 – КРГ «Горводоканал»; 44 – АО «Нефтехимремонт»; 45 – АО «Павлодаргаз»; 46 – «Павлодарский завод молочных консервов»; 47 – АО «Тяжэкскавация-22»; 48 – АО «Промтехмонтаж»; 49 – КП «Мехколонна-59»; 50 – АО «Гордорстрой»; 51 – ОАО «Казэнергокабель». Центральные автодороги города: 52 – ул. Кутузова; 53 – ул. Дзержинского; 54 – ул. Торайгырова. ■ – АЗС; красным □ - Павлодарский нефтехимический завод

Рисунок 2.8 – Схема размещения предприятий на территории г. Павлодара (Ажаев, 2007)

Город Томск расположен на востоке Западной Сибири на берегу реки Томь, входит в состав Сибирского федерального округа. Более 97 % территории Томской области относится к Западно-Сибирской низменности. Область граничит с Красноярским краем, Кемеровской, Омской, Новосибирской и Тюменской областями, Ханты-Мансийским округом. Площадь города составляет – 294,6 км², городское население составляет 572 740 человек (2017).

Климат города умеренно-континентальный с продолжительной холодной зимой и коротким жарким летом. Преобладающими для Томской области являются южные (33 %) и юго-западные (15%) ветра. Основная «роза ветров» направлена с юга – юго-запада на север – северо-восток. Твердые осадки в виде снега составляют 34% всех выпадающих осадков. Образование устойчивого снежного покрова приходится на конец октября – начало ноября.

Специфичность Томской области заключается в нахождении большинства производственных комплексов в селитебных зонах. Экологический фон Томского региона обусловлен функционированием промышленных учреждений. Ведущие направления промышленности – топливное (нефтегазодобывающее) и лесное, химическое и нефтехимическое производство, черная и цветная металлургия, машиностроение, сельское хозяйство, а также ядерно-топливный цикл. Все эти виды производств вместе с транспортом являются первоисточниками техногенного загрязнения в данной местности. Работы по изучению состава атмосферных выпадений по данным снеговой геохимической съемки приводятся с 1974 года коллективом ученых из Томского государственного университета, Сибирского медицинского государственного университета (Бояркина, Будаева, Васильева, Волкотруб, Летувнинкас, Львова и др.), также ведутся экологические исследования почвенного покрова (Жорняк 2009 и др.). Территории Томской области и Томского района достаточно широко изучены и описаны во множествах работах (Государственный доклад, 2017; Барановская, 2003; Рихванов и др., 2006; Таловская, 2007; Филимоненко, 2015; Шатилов, 2001; Экология ..., 1994; Язиков, 2006;). Так, для района исследования ООО «Томскнефтехима» не будут подробно рассмотрены результаты исследования в данной работе (в качестве сравнения или дополнения), не будет охарактеризовано полное описание геоэкологических проблем Томска.

2.2 Краткая характеристика Омского, Ачинского, Павлодарского нефтеперерабатывающих заводов, Томскнефтехима

Омский нефтеперерабатывающий завод (Омский НПЗ). АО «Газпромнефть-ОМПЗ» – дочернее предприятие «Газпром нефти», является одним из самых современных нефтеперерабатывающих заводов России и одним из крупнейших в мире. Установленная

мощность предприятия – порядка 20,5 млн тонн нефти в год, перерабатывает нефть западно-сибирских месторождений.

Решение о создании в Омске нефтеперерабатывающего завода было принято в 1949 году, 1 сентября 1955 года Омский нефтеперерабатывающий завод был введен в эксплуатацию.

Омский НПЗ выпускает порядка 50 видов нефтепродуктов: высокооктановый бензин, дизельное топливо, топливо для реактивных двигателей, бытовой газ, топочный мазут, бензол, толуол, ортоксилол, параксилол, битум, кокс, техническую серу и другую продукцию. Одним из значительных преимуществ производства на Омском НПЗ является выпуск катализаторов микросферического цеолитсодержащего (Бицеолитный марка Авангард 1, 2), предназначенный для применения в процессах каталитического крекингования нефтяного сырья с целью получения максимального выхода бензиновой фракции при повышенном показателе октанового числа и отбора фракции жирного газа с повышенным содержанием олефинов. Является единственным отечественным производителем таких катализаторов. Основные технологические процессы ОАО «Газпромнефть-Омский НПЗ»: обессоливание и обезвоживание нефти, первичная переработка нефти, каталитический крекинг, сернокислотное алкилирование, каталитическое риформирование, гидроочистка дизельного топлива, производство ароматических углеводородов и другие (Официальный сайт АО «Газпромнефть-Омский НПЗ»).

Омский НПЗ является крупнейшим предприятием по объему нефтепереработки и одним из самых современных в России, а также входит в двадцатку крупнейших НПЗ мира. На Омском НПЗ сформирован один из самых современных наборов технологических процессов, существующих сегодня в нефтепереработке, что обеспечивает вовлечение большого количества компонентов в товарные продукты, выпуск топлива различных марок.

На Омском НПЗ имеется система экологического мониторинга, включающая в себя контроль состояния подземных вод и промышленных стоков, воздушной среды, мониторинг отходов производства и потребления ресурсов. Ежедневный производственный экологический контроль проводится независимой лабораторией в 7 точках по 13 веществам на границе санитарно-защитной зоны и по периметру предприятия с целью проверки качества воздуха и его соответствия установленным нормам. В составе установки первичной переработки нефти АТ-9 действует первая в Сибири закрытая факельная установка.

Однако экологические проблемы Омского НПЗ и его влияние на окружающую среду обуславливаются месторасположением (рисунок 2.9). Наиболее мощным по концентрации промышленных объектов и специфичности отраслей является Северо-Западный промышленный узел, который находится в Советском административном округе. На данной территории сконцентрированы крупные предприятия нефтехимической, нефтеперерабатывающей и химической отраслей промышленности: ОАО «Газпромнефть-Омск», ООО «Полиом», две ТЭЦ

и другие предприятия среднего и малого бизнеса с разнообразными видами деятельности (Григорьев и др., 1999).

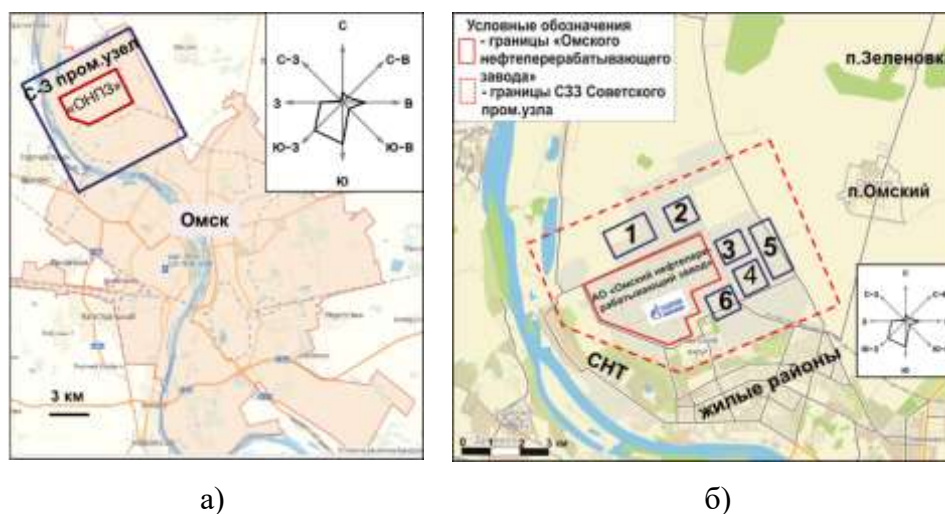


Рисунок 2.9 - Карта схем расположения Омского НПЗ («ОНПЗ») (а) и основных предприятий Советского административного округа (б) (1-ТЭЦ-4; 2-ОАО «Омсккровля»; 3-цементный завод; 4-ПАО «Омский каучук»; 5-завод полипропиленов; 6-ТЭЦ-3)

Также этот район отличается плотной многоэтажной застройкой. Строительство крупного завода по переработке нефти в Омске начиналось на отдалении от городка, на расстоянии в 2,5 км, а все пространство между стало санитарно-защитной зоной, где были высажены деревья. Однако в дальнейшем санзону со стороны города сократили для постройки дома для работников ТЭЦ-4, ОЗМП. Городок двинулся на север и границы санзоны сместились. На территории санитарной зоны были организованы сады. В результате ширина санитарно-защитной зоны уменьшилась с 2,5 км. до 600 м. Но и она теперь, интенсивно застроена. В итоге от первоначально задуманной защитной зоны практически ничего не осталось.

На данной территории были проведены исследования, в рамках площадной съемки снега, по всей территории города в 2013 году Литау В.В., по результатам которой было установлено низкое пылевое загрязнение согласно нормативной градации. Также по данным этих результатов (Литау и др., 2015) была выявлена геохимическая специализация твердой фракции снега в окрестности Омского НПЗ: $La_{65,4}$ - $Ce_{8,2}$ - Nd_6 - $Eu_{4,5}$ - $Ba_{4,3}$ - $Sm_{3,3}$ - $Yb_{2,9}$ - $Br_{2,6}$ - $Cr_{1,9}$ - $Lu_{1,6}$ - $U_{1,3}$ - $Zn_{1,3}$ - $Rb_{1,2}$ - Sc_1 - $Ca_{0,8}$ - $Sb_{0,8}$ - $Na_{0,7}$ - $Fe_{0,5}$ - $Co_{0,5}$ - $Au_{0,4}$ - $As_{0,3}$, которая по всей вероятности отражает специфику нефтехимического производства, в частности, производство катализаторов, в состав которых входят редкоземельные элементы (Глазов и др., 2007). Также, в отдельных точках наблюдения были выявлены высокие значения хрома, превышающие фоновые. В условиях местонахождения Омского НПЗ сложно утверждать, что именно от его деятельности

поступают все перечисленные элементы. На данной территории необходимо более детальное исследование для установления связи «элемент-источник».

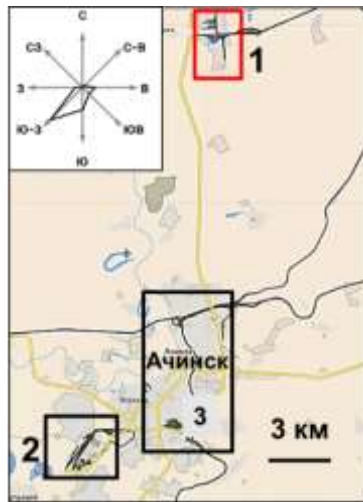
Ачинский нефтеперерабатывающий завод (Ачинский НПЗ). АО «Ачинский НПЗ ВНК» является единственным крупным нефтеперерабатывающим предприятием в Красноярском крае, а также играет важную роль на рынке нефтепродуктов прилегающих регионов.

Мощность НПЗ составляет 7,5 млн.т нефти в год. Завод перерабатывает западносибирскую нефть. Вторичные перерабатывающие мощности завода включают установки каталитического риформинга, изомеризации, гидроочистки реактивного и дизельного топлива, битумную (согласно официальному сайту: <https://anpz.rosneft.ru/about/>).

Завод специализируется на производстве моторного и авиационного топлива. Ачинский НПЗ производит более 100 наименований нефтепродуктов. Продукция завода реализуется преимущественно на территории Красноярского края и соседних регионов.

Завод расположен в Красноярском крае Большеулуйского района, в 18 км в северном направлении от г.Ачинска (рисунок 2.10). Примечательно, что в районе его размещения не расположено других производств. Строительство завода началось в 1972 году. Первую продукцию АНПЗ произвёл 12 декабря 1982 года.

Согласно данным гос.докладу о состоянии окружающей среды, (Гос. доклад ..., Красноярск 2016) выбросы в атмосферу в 2015 г АО «АНПЗ ВНК» составила 18,1 тыс.т, в 2016г. – 16,9 тыс. т., что составляет третью долю в выбросах (%) среди предприятий по производству кокса, нефтепродуктов и ядерных материалов региона. Экологический контроль осуществляется в пределах санитарно-защитной зоны завода, за ее пределами и в рядом расположенных населенных районах заводом и другими исследователями не проводилось.



а) 1-Ачинский НПЗ; 2-Ачинский глиноземный комбинат; 3 – город Ачинск



б) расположение Ачинского НПЗ

Рисунок 2.10 - Карта схем расположения Ачинского НПЗ

Павлодарский нефтеперерабатывающий завод. Павлодарский нефтеперерабатывающий завод (АО «ПНХЗ» - акционерное общество Павлодарский нефтехимический завод) расположен в северной промышленной зоне, в 7 км от г.Павлодар (рисунок 2.11, а). Ближайший населенный пункт – с.Павлодарское расположено в 3 км от завода. Примерно в 2-3 км от неё располагается теплоэлектроцентраль, а также некоторые другие предприятия (рисунок 2.11, б)



а) 1-северный промышленный узел (расположен Павлодарский НПЗ); 2-ТОО «Кастинг»; 3-Алюминиевый завод; 4-Электролизный завод; 5-Аксуский завод ферросплавов



б) (снт – садоводческое некоммерческое товарищество)

Рисунок 2.11 - Карта схем расположения Павлодарского НПЗ

Павлодарский нефтехимический завод - крупнейшее в Казахстане предприятие по производству нефтепродуктов. Уникальный набор установок позволяет достигать глубины переработки нефти до 85 %.

В 1971 году началось строительство завода. ТОО «Павлодарский нефтехимический завод» ориентирован на переработку нефтяного сырья западно-сибирских месторождений, запроектирован по топливному варианту. Проектная мощность Павлодарского нефтехимического завода составляет 6 млн. тонн в год.

Павлодарский нефтехимический завод выпускает свыше 10 видов нефтепродуктов: бензины, топливо для реактивных двигателей, дизельное, котельное топлива, сжиженные газы, битумы, кокс, серу различных марок и т.д. (согласно официальному сайту предприятий).

На границе СЗЗ пробы атмосферного воздуха отбираются на содержание углеводородов, сероводорода, фенола, на промплощадке пробы на содержание углеводородов, сероводорода, бензола, толуола, ксилола, углерода оксида. Контроль состояния почвогрунтов ведется на границе санитарно-защитной зоны, вокруг накопителя твердых отходов и накопителя Сарымсак. В пробах почв определяется содержание нефтепродуктов и тяжелых металлов (согласно офиц.сайту: <https://www.pnhz.kz/ecology>). За пределами СЗЗ и в рядом расположенных населенных районах заводом экологический контроль не предусматривается.

Официальное название – Павлоарский нефтехимический завод (ПНХЗ), ранее завод назывался ПНПЗ (Павлодарский нефтеперерабатывающий завод). Далее в тексте везде автор применяет старое название (Павлодарский нефтеперерабатывающий завод), так как исследуемые автором три завода, перерабатывают нефть, было принято применить ко всем «нефтеперерабатывающий» завод (или предприятие, комплекс).

ООО «Томскнефтехим». ООО «Томскнефтехим» – дочернее предприятие СИБУРа и один из крупнейших российских производителей полимеров – полипропилена и полиэтилена высокого давления. Промышленная площадка ООО «Томскнефтехим» (Томский нефтехимический комбинат, ТНХК) находится в 12 км севернее г. Томска, вдоль автодороги Томск-Самусь (рисунок 2.12).

В состав предприятия входит производство мономеров – этилена и пропилена (установленная мощность: 300 тыс. тонн и 139 тыс. тонн в год соответственно) и полиэтилена низкой плотности (мощность – 270 тыс. тонн в год). Для сжигания технологических сбросов производства предназначена факельная установка, оснащенная устройством для бездымного (бессажевого) сжигания газов. Завод имеет защитную зону 1,7-2,5 км (согласно офиц.сайта ООО «Томскнефтехим»).



Рисунок 2.12 - Карта схем расположения ООО «Томскнефтехим»

На предприятии осуществляется производство катализаторов: диэтилалюминийхлорида (мощность - 450 тонн в год); микросферического треххлористого титана $TiCl_3-3$ (мощность - 50 тонн в год). В качестве сырья используются уже готовые продукты нефтеперегонки и природный газ. Поэтому производственные процессы «Томскнефтехим» тесно связаны с деятельностью нефтеперерабатывающих и нефтегазодобывающих предприятий Западной Сибири.

ГЛАВА 3. МЕТОДИКА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1 Общая методика работ. Отбор проб снежного покрова.

Общая методика работ включала в себя отбор проб снежного и почвенного покровов в окрестностях изучаемых объектов (гг. Омск, Павлодар, Ачинск, Томск, а также в фоновых районах (гг. Ачинск, Павлодар).

Для исследования жидкой и твердой фаз снега проводились работы по отбору проб снежного покрова в период максимального снегонакопления, в условиях Сибири таковым является – конец февраля или начало марта.

Все работы по отбору и подготовке проб снега выполнялись с учетом методических рекомендаций (Василенко и др., 1985), ИМГРЭ (Мет. реком. геохим., 1982) и руководстве по контролю загрязнения атмосферы (РД 52.04.186-89), а также на основе многолетнего практического опыта эколого-геохимических исследований на территории западной Сибири (Язиков др., 2013; 2010; 2011). При расстановке пунктов отбора проб учитывались главенствующее направление ветра (ЮЗ, Ю), ландшафтно-морфологические особенности территории, мощность источника выбросов и данные ранее проведенных исследований.

Отбор проб снежного покрова проводился лично автором в окрестностях четырех заводов, а именно: АО «Газпромнефть-Омский нефтеперерабатывающий завод» (ОНПЗ), АО «Ачинский нефтеперерабатывающий завод восточной нефтяной компании» (АНПЗ), ТОО «Павлодарский нефтехимический завод» (ПНХЗ), ООО «Томскнефтехим». Схема отбора проб представлена на рисунке 3.1.

В 2016 году в конце зимнего периода был совершен отбор проб снежного покрова в промышленной зоне Советского округа г. Омска, а именно в окрестностях Омского НПЗ. Было отобрано 24 проб снежного покрова (рисунок 3.2, а). В этот же год автором были проведены работы по отбору проб снега в окрестностях Томскнефтехима, отобрано 16 проб снежного покрова (рисунок 3.2, б). В текущий год были отобраны пробы снежного покрова в окрестностях Ачинского НПЗ, было отобрано 25 проб снежного покрова, включая фоновые 5 (с.Критово расположено в 50 км от предприятия) (рисунок 3.2, в). В 2014 году автором проводился отбор проб в северном промышленном узле г. Павлодара, а именно в окрестностях Павлодарского НПЗ в северном и северо-восточном направлении от границ предприятия, всего отобрано 5 проб. А в 2015 году точки отбора были скорректированы, вблизи завода всего отобрано было 7 проб снега (рисунок 3.2, г). В то же время 5 проб снежного покрова были отобраны в ближайшем населенном пункте, находящимся в 3-4 км от предприятия в северо-западном направлении (с. Павлодарское). Также были отобраны пробы на условно фоновой территории, в 80 км на северо-восток (с.

Лебяжье). Всего было отобрано 22 пробы снежного покрова в окрестностях Павлодарского нефтехимического завода. Всего автором было отобрано 87 проб снежного покрова. Изученность твердой и жидкой фаз снежного покрова в окрестностях изучаемых заводов представлена в таблице 3.1

Пробы снега отбирались как в ближайших точках от границ предприятий (минимальное расстояние – 300 м), так в удаленных пунктах (до 15 км).

Пробы отбирали методом шурфа на всю глубину (мощность) снежного покрова, за исключением нижних слоев почвы (5-10 см над ней), для исключения загрязнения проб литогенной составляющей во время формирования снегового покрова. Во время отбора проб площадь шурфа по периметру измеряли и фиксировали время (в сутках) от начала периода устойчивого снежного покрова. Пробы упаковывали в полиэтиленовые пакеты (плотность 100 мкм). Вес пробы составлял от 15 до 20 кг, что давало при оттаивании 15-18 литров воды. Снеговые пробы подвергались отдельному анализу жидкой (снеготалой воды) и твердой фазы (твердого осадка, который состоит из атмосферной пыли, осаждаемой на поверхность снегового покрова). Для пробоподготовки использовали: пластмассовые тары (30-40 л.), полиэтиленовую трубочку (диаметр 4-5 мм), медицинскую грушу, беззольные бумажные фильтры типа «синяя лента» (предварительно взвешенные), пинцет, воронку, стеклянные банки. Пробоподготовка начиналась с оттаивания снеговых проб при комнатной температуре в пластмассовых тазах. Из талой снеговой воды пинцетом удаляли крупные включения, затем с помощью полиэтиленовой трубочки воду сливали (не касаясь дна и стенок тазов). В чистую пластмассовую бутылку сливали 1,5 литра снеготалой воды, а затем проводили фильтрацию и сливали также 1,5 литра фильтрованной снеготалой воды в чистую пластмассовую бутылку (для анализа). С каждой пробы оставляли один-два литра «грязной» воды, ополаскивая осадок со стенок тазов. Далее «грязную» воду переливали в стеклянную банку и она находилась в процессе оттаивания в течение суток. После этого следовал процесс фильтрации на предварительно взвешенном беззольном фильтре типа «синяя лента» и оставшийся твердый осадок снега (твердая фаза снега) высушивался при комнатной температуре в фильтре. Далее пробы подвергали просеиванию для освобождения от посторонних примесей через сито с размером ячейки 1 мм и их взвешивали. Массой пыли в пробе являлась в разнице масс фильтра до и после фильтрования. Схема пробоподготовки проб снежного покрова представлена на рисунке 3.1

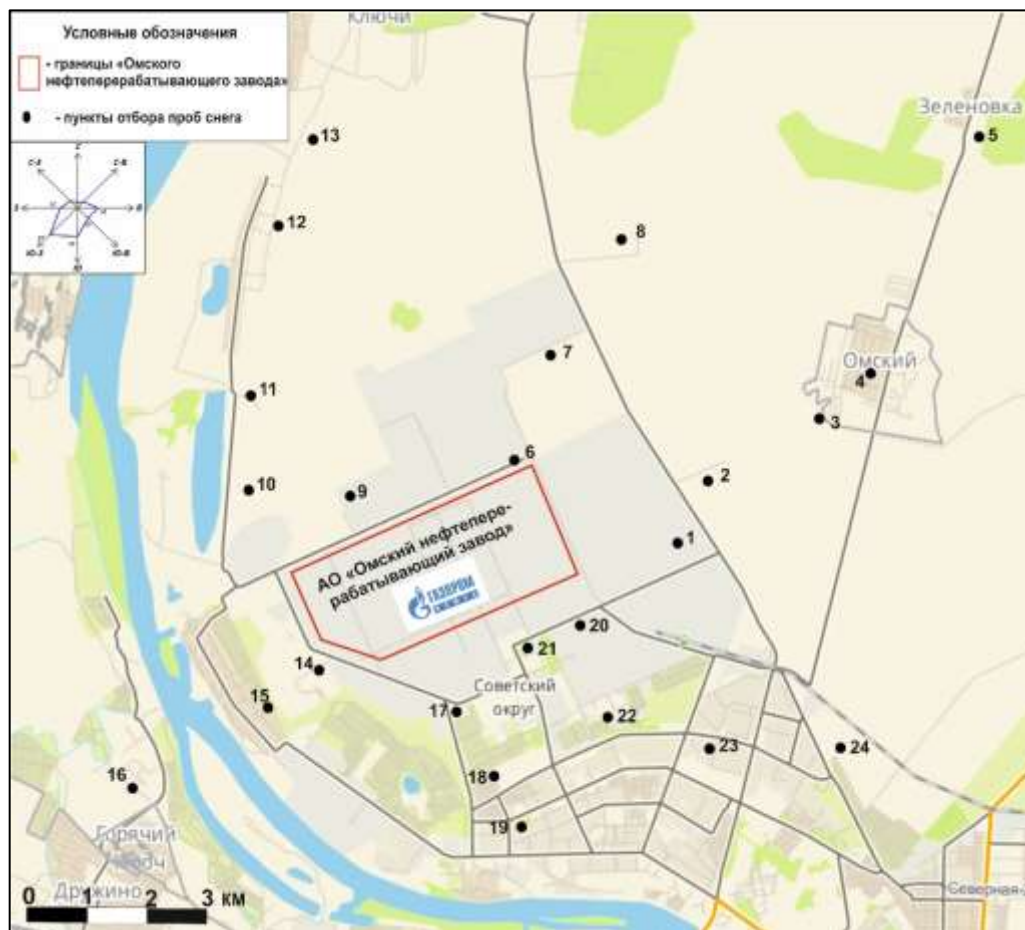
Специальная пробоподготовка снеговой воды предусматривалась для дальнейшего анализа на «бенз(а)пирен». Для этого на этапе оттаивания проб, когда проба полностью стала жидкой, со всего объема получившейся воды отбирался 1 литр воды в специальную банку из темного стекла, консервировалась экстрагентом (гексан), затем доставлялась в лаборатория в течение 3-х дней.



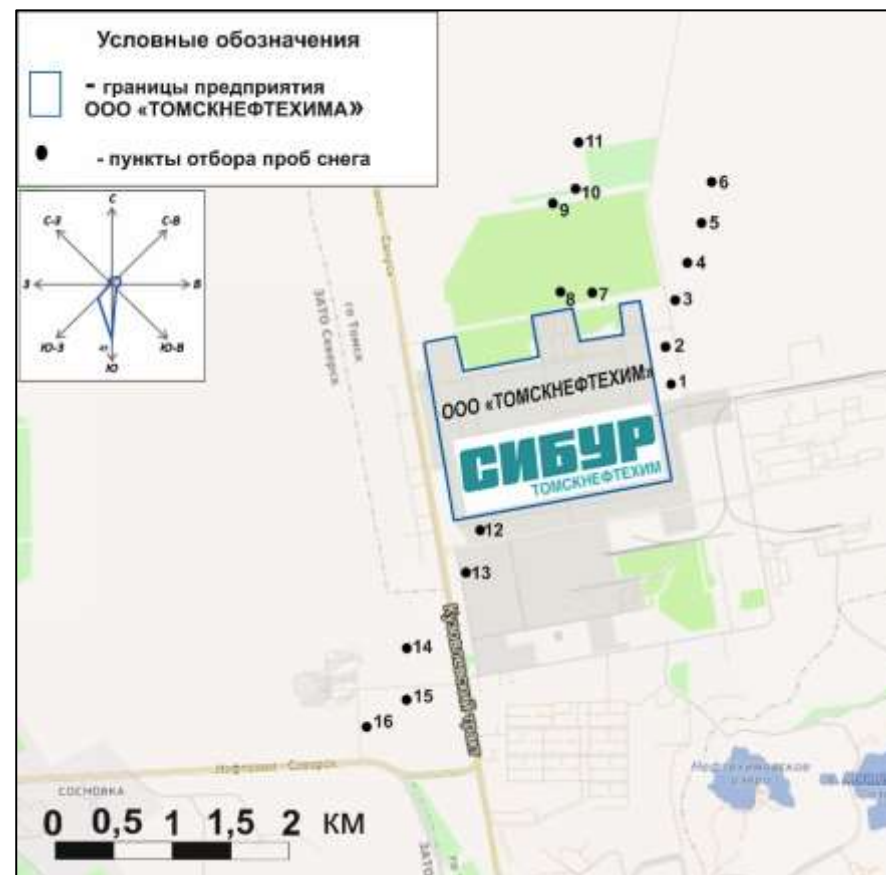
Рисунок 3.1 - Схема обработки и изучения снеговых проб

Таблица 3.1 – Изученность твердой и жидкой фаз снежного покрова в окрестностях изучаемых заводов

	Исследуемые территории	Количество проб	
		Твердая фаза	Жидкая фаза
1	Омский НПЗ	24	16
2	Ачинский НПЗ	25	16
3	Павлодарский НПЗ	22	4
4	Томскнефтехим	16	10
	Всего	87	46

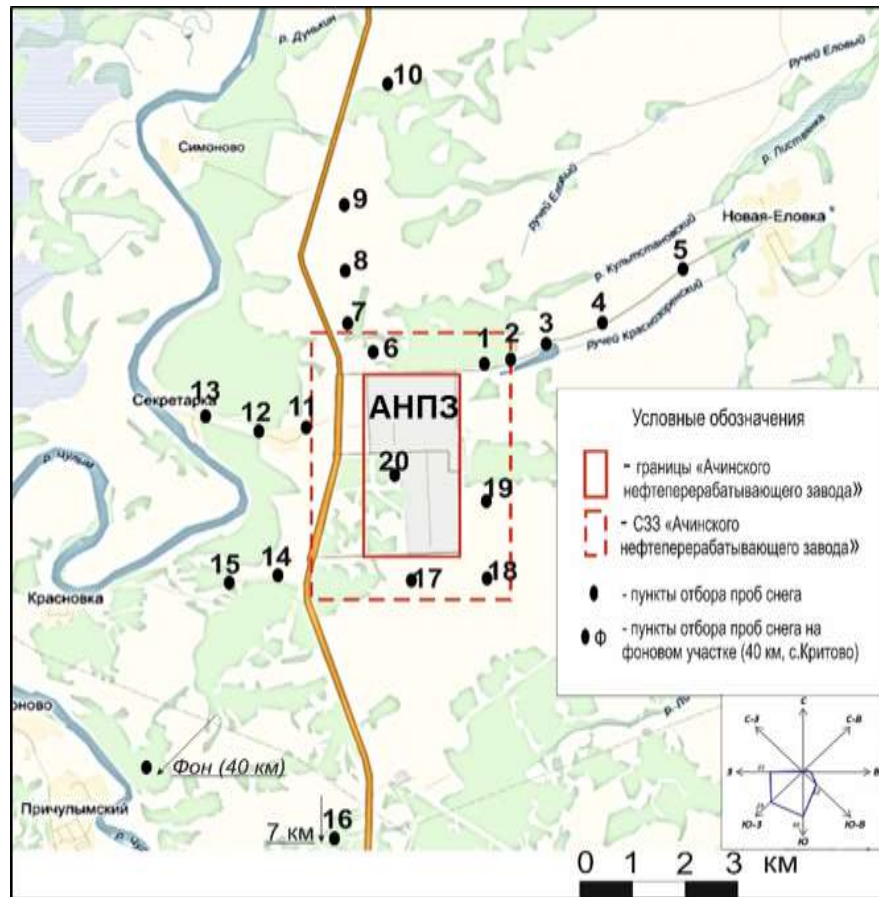


а)



б)

продолжение рисунка 3.2



в)



г)

Рисунок 3.2 - Схема отбора проб снежного покрова в окрестностях: а) Омского НПЗ (2016 г.); б) Томскнефтехима (2016 г.); в) Ачинского НПЗ (2016 г.); г) Павлодарского НХЗ» (2015 г.).

3.2 Опробование почвенного покрова.

Пункты отбора проб почв были максимально совмещены с точками отбора снежного покрова в окрестностях исследуемых заводов. Работы по отбору проб почвенного покрова проводились в августе-сентябре 2016 г. Всего было отобрано 59 проб почвенного покрова: 24 – в окрестностях Омского НПЗ, 25 – в окрестностях Ачинского НПЗ, 10 – в окрестностях Павлодарского НХЗ.

Пробы почв были отобраны из поверхностного слоя (0-10 см), предварительно очищенного от верхнего дернового слоя, специальной пробоотборной лопаткой (пластмассовой), методом конверта. Формировали объединенную пробу, что достигается смешиванием точечных проб, масса которой должна быть не менее 1 кг по ГОСТу 17.4.3.01-83 [ГОСТ 17.4.3.01-83]. Отобранные пробы нумеровались, указывались следующие данные (кратко): порядковый номер и место взятия пробы, рельеф местности, тип почвы, целевое назначение территории, дату отбора, фамилию исследователя. Отобранные образцы упаковывались в полиэтиленовые и матерчатые мешочки.

Подготовка проб почв к аналитическим исследованиям включало следующие этапы: просушивание при комнатной температуре, удаление крупных посторонних включений (камни, растительные остатки, корни и т. п.). Затем пробы просеивали и подавались истиранию на виброистирателе и упаковывались для различных видов анализа. Схема пробоподготовки почвы представлена на рисунке 3.3

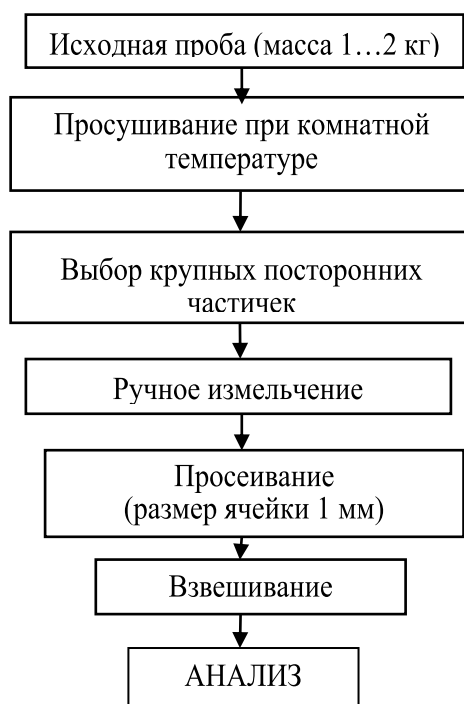


Рисунок 3.3 – Схема обработки и исследования проб почв

3.3 Методы аналитических исследований

Аналитические исследования проб проводились согласно аттестованным методикам с использованием стандартных образцов сравнения, измерения, а также контролировались параллельными определениями элементов и использованием нескольких аналитических методов.

1. Международный инновационный научно-образовательный центр (МИНОЦ) «Урановая геология» на базе кафедры геоэкологии и геохимии ТПУ.

1) *Инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА)*. Современный высокочувствительный вид анализа, реализованный в ядерно-геохимической лаборатории на базе исследовательского ядерного реактора Томского политехнического университета (Аналитики: А.Ф. Судыко и Л.В. Богутская).

Пробоподготовка проб (твёрдой фазы и почвы) для ИНАА проходит недолго и включает такие этапы: упаковку из алюминиевой фольги (3х3 см) – предварительно обработанную спиртом фольгу пинцетом формируют пакетик; затем взвешивание фольги (мг). На пакетик наносится шифр пробы, затем следует упаковывание в пакетики пробы и определение веса пробы (необходимо – 100 мг) и общий вес.

Далее образец подвергается бомбардировке нейтронами, в результате чего образуются элементы с радиоактивными изотопами, обладающими коротким периодом полураспада. Радиоактивное излучение и радиоактивный распад хорошо известны для каждого элемента. Используя эту информацию, изучаются спектры излучения радиоактивного образца и определяется в нём концентрации элементов. Аналитический сигнал снимается с ядер химических элементов, ввиду этого химическое и физическое состояние пробы не влияет на результат анализа. Влияние изменения состава матрицы пробы определяется лишь интерферирующими и нейтронно-поглощающими элементами содержания химических элементов. Плотность потока тепловых нейтронов в канале облучения составляла $2 \cdot 10^{13}$ нейтр./см²*с. Продолжительность облучения проб до 20 часов. Измерение производилось на многоканальном анализаторе импульсов АМА 02Ф с полупроводниковым Ge-Li детектором ДГДК-63А.

Предел обнаружения элементов в зависимости от их активационных свойств и состава матрицы анализируемой пробы в основном колеблется от $n \cdot 1$ до $n \cdot 10^{-6}$ %. Нижние пределы определения содержания элементов в природных средах приведены в (Рихванов и др., 2006).

Метод ИНАА используется для аттестации стандартных образцов состава (СОС) как отечественных, так и зарубежных (МАГАТЭ, Германия, Япония, Индия и др.).

Инструментальный нейтронно-активационный анализ обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами. В данном методе отсутствует химическая подготовка пробы, что исключает погрешности за счет привноса или удаления элементов вместе с реактивами.

Данным методом было проанализировано 87 проб твердой фазы снежного покрова и 59 проб почв.

2) *Атомно-абсорбционная спектрометрия.* Методика выполнения измерений массовой доли общей ртути в пробах твердой фазы снега и почвы атомно-абсорбционным производится методом с использованием анализатора ртути РА-915+ с приставкой ПИРО-915- и программного обеспечения RA915P в лаборатории микроэлементного анализа (при консультации Осиповой Н.А., Филимоненко Е.А., Ляпиной Е.Е.)

Метод измерений массовой доли общей ртути в пробах твердого осадка снега основан на атомизации содержащейся в пробе ртути в двухсекционном пиролизаторе приставки ПИРО-915+ с последующем ее определением методом беспламенной атомной абсорбции на анализаторе ртути РА-915+. В большинстве случаев анализ проводится без предварительной пробоподготовки.

Массовая доля ртути в пробе определяется по величине интегрального аналитического сигнала с учетом предварительно установленного градуировочного коэффициента, полученного эмпирическим способом на основе измерений проб образца с известным содержанием ртути (290 нг/г). Проба весом от 30 мг до 50 мг помещалась в ложечку-дозатор. Включалось интегрирование аналитического сигнала, и ложечка-дозатор вводилась в приставку «ПИРО-915+». После возвращения аналитического сигнала на базовую линию (60–120 с) интегрирование завершается. Перед началом работы на анализаторе, проводился контроль стабильности градуировочного коэффициента.

Диапазон измерений данного метода для массовой доли общей ртути в пробах составляет от 5 до 10000 мкг/кг. Границы относительной погрешности измерений при числе наблюдений $n=2$ (для каждой пробы твердого осадка снега было проанализировано по 3 навески, в качестве результирующего значения бралось среднеарифметическое по трем измерениям). Автором было изучено 77 образцов твердой фазы снега и 59 проб почв.

3) *Метод электронной сканирующей микроскопии.* Данный метод был проведен в лаборатории электронно-оптической диагностики (Консультант Ильенок С.С.). Электронная микроскопия – совокупность методов исследования с помощью электронных микроскопов микроструктуры тел (вплоть до атомно-молекулярного уровня), их локального состава и локализованных на поверхностях или в микрообъемах тел электрических и магнитных полей (микрочастиц). В основе РЭМ лежит сканирование поверхности образца электронным зондом и детектирование (распознавание) возникающего при этом широкого спектра излучений.

Характеристики РЭМ Hitachi S-3400N. Разрешающая способность при пользовании детектором вторичных электронов: 3,0 нм (ускоряющее напряжение 30 кВ, при работе с высокой степенью разрежения) 10 нм (ускоряющее напряжение 3 кВ, при работе с высокой степенью разрежения) Разрешающая способность при пользовании детектором обратно рассеянных электронов: 4,0 нм (ускоряющее напряжение 30 кВ, при работе с низкой степенью разрежения). Степень увеличения от 5 до 300 000 (степень увеличения оптического микроскопа до 1000 - 1200). Управление созданием разрежения: полностью автоматическое.

Изучение пробы на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi S-3400N с ЭДС Bruker XFlash 4010. Частицы проб из общей массы наносились на углеродный скотч для дальнейшего изучения под электронном микроскопом. Образец помещался в вакуумную камеру, после откачки воздуха был достигнут вакуум 40 Па. Поиск включений происходил при ускоряющем напряжении 20 кВ, в режиме обратно-рассеянных электронов (BSE3D). Детекторы отраженных электронов (BSE - backscattered electrons) предназначены для получения изображения с информацией о вариациях состава на основе контраста по среднему атомному номеру. Под электронным микроскопом было изучено 23 образца, диагностированы 190 частиц, каждую частицу фотографировали фиксировали ее энергодисперсионный спектр.

4) *Рентгеноструктурный анализ.* Данный метода был реализован на дифрактометре фирмы Bruker «D2 Phaser». Всего изучено 3 образца твердой фазы снега и 4 образца почв. Данным методом были диагностированы кристаллические фазы в пробах твердой фазы снега. Пробоподготовка включала истирание пробы в агатовой ступке до состояния пудры, затем в кювету помещалаь измельченная проба, примерно массой 1 г. Для интерпретации результатов использовали Программа Diffrac.eva и база дифрактограмм минералов PDF2 применялась для получения результатов (расшифровки).

2. Лаборатория научно-образовательного центра (НОЦ) «Вода» на базе кафедры гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии ТПУ, (аккредитованная научно-исследовательская лаборатория гидрогеохимии, зарегистрирована в Реестре Системы № РОСС RU. 0001.511901 от 12.07.2011 г.).

5) В ней осуществлялось исследование общего химического состава проб растворимой фазы снега с использованием *метода ионной хроматографии* (SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-}); также *потенциометрией* (определение F^- , pH), *титрометрией* (CO_2 , CO_3 , HCO_3^-), *кондуктометрией* (электропроводность), общая жесткость проб жидкой фазы (снеготалой) воды определялаи расчетным методом (Аналитики В.А. Шушарина, Н.И. Шердакова, М.Г. Камбалина).

3. Химико-аналитический центре «Плазма» г.Томск, (аттестат аккредитации № RA.RU. 516895 от 24 марта 2016 г.

б) *Метод масс спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС)*, (инженер-исследователь Т.А. Филипас)). ИСП-МС позволяет определить широкий перечень химических элементов (69: Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Au, Tl, Pb, Bi, Th, U), в том числе макроэлементы, тяжелые металлы, редкие, редкоземельные и радиоактивные элементы. Также данный метод использовался для определения водорастворимых (подвижные) и взвешенных (нерастворимые) форм элементов (твердая и жидкая фаза снега, почвы). Было проанализировано 28 проб жидкой фазы снега, 26 твердой фазы снега, 33 образцов почв. Твердая фаза снега из окрестностей Томскнефтехима не была проанализирована методом ИСП-МС из-за недостаточного количества вещества, данные по содержанию элементов по методу ИСП-МС были использованы сотрудниками кафедры геоэкологии и геохимии ТПУ (в н.в. Отделение геологии) Таловской А.В. и Филимоненко Е.А. (2013; 2015 г).

Сходимость результатов определения содержания химических элементов в пробах нерастворимой фазы снега методом ИНАА и методом MS-ICP является удовлетворительной (рисунок 3.4). Имеются некоторые расхождения в полученных данных по содержанию элементов: Cr имеет значение выше по результатам ИНАА, Sr и Ba имеют значения незначительно выше по результатам ИСП-МС.

На базе указанной лаборатории (ХАЦ «Плазма») проведено определение нефтепродуктов в почвах *гравиметрическим методом*.

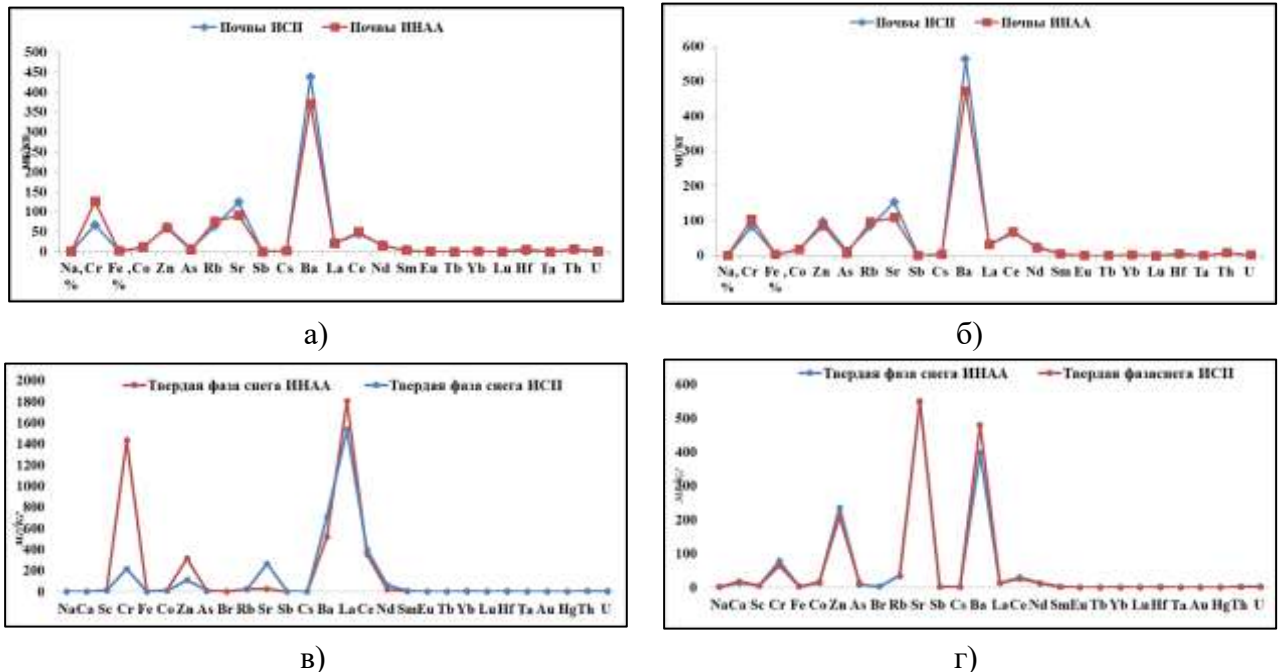


Рисунок 3.4 – График сходимости результатов методами ИСП-МС и ИНАА: а) в почвогрунтах Омского НПЗ; б) в почвах Ачинского НПЗ; в) в твердой фазе снега Омского НПЗ; г) в твердой фазе снега в окрестностях Ачинского НПЗ

5. Томская специализированная инспекция государственного экологического контроля и анализа (ОГБУ «Облкомприрода»), г. Томск (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.510342, дата внесения в реестр 15 октября 2016 г. (аналитики Хромова Е.Н., Морозова Н.В.)).

7) *Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии.* Метод использовался для измерения массовой концентрации бенз(а)пирена в пробах жидкой фазы снега (12 проб) и почв (6 проб).

В таблице 3.2 представлен полный перечень используемых методов анализа и количество исследованных проб каждым методом.

Таблица 3.2 – Методы анализа твердой и жидкой фазы снега и почв в окрестностях исследуемых нефтеперерабатывающих заводов

Метод	Твердая фаза снега	Жидкая фаза снега*	Почвы
1.Инструментальный нейтронно-активационный анализ на 28 химических элементов (146 проб) (МИНОЦ «Крановая геология, НИ ТПУ, аналитики А.Ф. Судыко и Л.В. Богутская)	82	-	59
2. Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) (73 пробы) (ХАЦ «Плазма», г Томск, Аттестат аккредитации № RA.RU. 516895 от 24 марта 2016 г)	26	21	26
3. Атомно-абсорбционным методом с использованием анализатора ртути РА-915+ с приставкой ПИРО-915- (136 проб) (НИ ТПУ)	77	-	59
4. Методом растровой электронной микроскопии (20 проб, 195 частиц) (НИ ТПУ, консультант С.С.Ильенок)	23	-	-
5. Метод порошковой рентгеновской дифрактометрии (7 проб) (НИ ТПУ, аналитик Б.Р.Соктоев)	4	-	3
6. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (18 проб) (ОГБУ «Облкомприрода») в г. Томске (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.510342 от 15 октября 2016 г)	-	12	6
7. Ионный состав (метода ионной хроматографии; потенциометрии, титрометрии, кондуктометров), (НОЦ «Вода», НИ ТПУ, аттестат аккредитации № РОСС RU. 0001.511901) (21 пробы)	-	21	-

*Примечание: * - жидкая фаза снега (снеготалая вод) исследована автором в районах Омского и Ачинского нефтеперерабатывающих заводов; из окрестностей Павлодарского НПЗ – исследована только одна проба жидкой фазы, поэтому ее результаты не использовались*

3.4 Методы обработки результатов исследований

Обработка полученных аналитических данных исследования жидкой и твердой фаз снега и почвы проводилась с использованием прикладных программ «Excel» и «Statistica 8.0». Статистическая обработка результатов проводилась по параметрам: проверка принадлежности максимальных значений к выборочной совокупности, оценка числовых характеристик содержаний химических элементов в твердой фазе снега исследуемых районов, оценка соответствия распределения химических элементов гипотезе нормального закона распределения по результатам тестов Лиллиефорса и Колмогорова-Смирнова, оценка характера и силы взаимосвязи между химическими элементами на изучаемых территориях по критерию Пирсона и факторный анализ методом главных компонент дисперсий геохимического спектра. Также среди параметров описательной статистики для выборок по исследуемым территориям были подсчитаны параметры: пределы изменения значений (разброс), расчет математического ожидания (среднее значение), медиана; мода, минимальные и максимальные значения, коэффициент вариации, стандартное отклонение и стандартная ошибка отклонения и некоторые другие параметры. Параметры, внесенные в диссертацию: среднее арифметическое значение в случае нормального закона распределения элемента и среднее геометрическое в случае логнормального закона распределения элемента; минимальные и максимальные значения, коэффициент вариации, стандартное отклонение или стандартная ошибка. Перечисленные параметры указывались для разных данных в диссертации. Ввиду исследования 4-х объектов было принято решение не показывать полные таблицы по каждому объекту, а лишь важные, по мнению автора. Статистическое сравнение средних значений выборок между собой проводилось с использованием статистических критериев: параметрического критерия Стьюдента (в случае нормальной модели (и непараметрического критерия U-критерия Манна-Уитни в случае отклонения распределения от нормального закона. (Боровиков, 2003; Михальчук и др., 2006).

Рассчитывали эколого-геохимические показатели по полученным данным для твердой фазы снега (Мет. реком. геохим., 1982).

1. Для оценки пылевого загрязнения на исследуемых территориях использовали показатель пылевой нагрузки ($P_n, \text{мг}/\text{м}^2 \cdot \text{сут}$), который рассчитывался по формуле (1):

$$P_n = P / (S \cdot t), \quad (1)$$

где P – масса твердой фазы снега (мг), S – площадь шурфа (м^2), t – число дней от снегостава до даты отбора проб. Градация по среднесуточной пылевой нагрузке указана в таблице 3.3.

2. Показателем уровня аномальности содержаний элементов (или степень обогащения твердой фазы снега химическими элементами) является коэффициент концентрации K_K (2):

$$K_k = C / C_{\phi} \quad (2)$$

где C – фактическое содержание элемента в твердой фазе снега (мг/кг), C_{ϕ} – содержание элемента в фоновых пробах твердой фазы снега (мг/кг). В данном исследовании фоновые значения химических элементов твердой фазы снега были приняты по Шатлилову (2002) с изменениями по Язикову (2006), территория - Средний Васюган.

После расчета составляется геохимический ассоциативный ряд элементов с наибольшими коэффициентами концентрации в порядке убывания, что характеризует аномальность содержания химических элементов.

3. Так же рассчитывалась общая нагрузка, создаваемая поступлением каждого из химических элементов в окружающую среду (среднесуточное выпадение химического элемента) (3):

$$P_{\text{общ}} = C * P_{\text{п}} \quad (3)$$

где C - фактическое содержание элемента в твердой фазе снега (мг/кг), $P_{\text{п}}$ - показатель пылевой нагрузки (мг/м²*сут.).

Коэффициент относительного увеличения общей нагрузки элемента (K_p) (коэффициент превышения выпадений над фоном) определялся по следующей формуле (4):

$$K_p = P_{\text{общ}} / P_{\phi} \quad (4)$$

где $P_{\text{общ}}$ - величина среднесуточного потока элемента на снеговой покров (мг/км²*сут), P_{ϕ} – фоновая величина среднесуточного потока химического элемента (мг/км²*сут). Считается наиболее информативнее, так как учитывает и интенсивность обогащения элементами пробы и пылевую составляющую.

P_{ϕ} – среднесуточный поток элементов на фоновой территории, находится по формуле (5):

$$P_{\phi} = C_{\phi} \times P_{\text{пф}} \quad (5)$$

где $P_{\text{пф}}$ - значение пылевой нагрузки на фоновой территории.

4. Уровень загрязнения оценивали двумя суммарными показателями: загрязнения (Z_c) и нагрузки (Z_p), представляющие собой сумму K_c и K_p над фоновым уровнем (6) и (7):

$$Z_c = \sum K_c - (n - 1) \quad (6)$$

$$\text{и}$$

$$Z_p = \sum K_p - (n - 1) \quad (7)$$

где n – число химических элементов с K_c и $K_p > 1,5$. Данные показатели использовали согласно методическим рекомендациям (Саэт и др., 1990; мет. реком. ИМГРЭ, 2006), с учетом опыта других исследователей (Касимов и др., 2012).

5. Дополнительно, для оценки антропогенных источников поступления элементов часто используют фактор (или коэффициент) обогащения элементов, широко используемый как иностранными исследователями, так и российскими (Chen et al., 2007; Çevik et al., 2009).

Уровень фактора техногенного обогащения является отражением уровня выбросов химических элементов с отходами производств в окружающую среду. Также данный показатель показывает степень обогащения атмосферных аэрозолей, осевших на снежный покров, вычисляется по коэффициенту обогащения (или фактор обогащения) согласно формуле (Аэрозоли ..., 2006) (8):

$$K_o = (C/C_{Fe})_{\text{пробы}}, (C/C_{Fe})_{\text{земн. коры}} \quad (8)$$

где C и C_{Fe} – содержание элемента в пробе твердого осадка снега и в земной коре соответственно. Значения кларков использовали согласно проведенному сопоставлению эталонов, применяемых для оценки загрязнения компонентов ландшафтов в работе. Используя данные показатели, также опирались на опыт предыдущих исследований (Касимов и др., 2015).

Согласно формуле (9), коэффициент обогащения атмосферной пыли, имеет почвенное происхождение, если величина близка к 1 (единице). Значения коэффициента обогащения более 10 свидетельствует о преобладании антропогенного поступления химических элементов из атмосферы (Касимов и др, 2012). Высокое содержание большинства элементов в снеговой пыли объясняется их концентрированием в аэрозолях, в которых степень аккумуляции рассеянных элементов оценивается с помощью предложенного Добровольским (1983г.) коэффициентом аэрозольной аккумуляции (9):

$$K_a = A/K \quad (9)$$

где A – содержание элемента в твердом осадке снега, K – кларк в гранитном слое земной коры. По классификации Добровольского $K_a > 10$ свидетельствует об обогащении проб элементами.

7. Коэффициентов подвижности ($K_{\text{подв}}$) химических элементов в системе «твердая фаза снега – жидкая фаза вода» рассчитывался по формуле (10) (Перельман, 1965):

$$K_{\text{подв}} = C_{i\text{ж.ф}} \times 100 \div (M \times C_{i\text{пыль}}\%) \quad (10)$$

где M – минерализация жидкой фазы снега, мг/л, $C_{i\text{пыль}}\%$ – массовая доля химического элемента в составе твердой фазы снега, %.

8. Был рассчитан баланс между нахождением химических элементов в составе твердой и жидкой фаз снега. Процентная (%) доля содержания химического элемента, приходящаяся на твердую составляющую снега (D_m), рассчитывалась по формуле (Маркова, 2003) с учетом исследований (Филимоненко, 2015) (11):

$$D_T = (P_{iT} \times 100) / P_{i\text{снег}}, \quad (11)$$

где P_i т. – масса химического элемента в составе твердой фазы снега, мг, P_i снег – масса химического элемента в составе снеговой пробы в целом, мг:

$$P_i \text{ снег} = P_i \text{ т.} + P_i \text{ ж. ф.} \quad (12)$$

где P_i ж.ф. – масса химического элемента в составе жидкой фазы снега, мг;

$$P_{i \text{ т.}} = (C_{\text{мг/кг}} \times P) / 1000 \quad (13)$$

где $C_{\text{мг/кг}}$ – концентрация химического элемента в твердой фазе снега, мг/кг, P – масса пыли в пробе снега, г;

$$P_i = C_{i \text{ ж. ф.}} \times V, \quad (14)$$

где $C_{i \text{ ж. ф.}}$ – концентрация химического элемента в жидкой фазе снега, мг/дм³, V – объем жидкой фазы снега, полученный после таяния снеговой пробы, дм³. Процентная доля содержания химического элемента, приходящаяся на жидкую фазу снега ($D_{\text{ж.ф.}}$), рассчитывалась согласно формуле (15):

$$D_{\text{ж.ф.}} = 100 - D_{\text{т.}} \quad (15)$$

Полученные в результате анализов данные по содержанию химических элементов в почвах на исследуемых территориях сравнивали с фоновыми показателями, с предельно допустимыми концентрациями, кларками (по данным различных аторов) и почвами мира.

Оценка степени загрязненности почв как одного из индикаторов отрицательного влияния на здоровье населения проводится по показателям: *коэффициент концентрации химического вещества* (K_c). K_c определяется отношением фактического содержания определяемого вещества в почве (C) в мг/кг почвы к региональному фоновому ($C_{\text{ф}}$) (16):

$$K_c = C / C_{\text{ф}} \quad (16)$$

где C – фактическое содержание элемента в почве (мг/кг), $C_{\text{ф}}$ – содержание элемента в фоновых пробах почвы (мг/кг).

и *суммарный показатель загрязнения* (Z_c) Суммарный показатель загрязнения равен сумме коэффициентов концентрации химических элементов-загрязнителей и выражен формулой (17):

$$Z_c = \sum K_c - (n-1) \quad (17)$$

где n - число определяемых суммируемых вещества; K_c - коэффициент концентрации i -го элемента-загрязнителя. Для выявления степени загрязнения почв по СПЗ для почв использовали согласно методическим рекомендациям (таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Ориентировочная оценочная шкала опасности загрязнения почв по суммарному показателю загрязнения (Z_c) (Ревич, мет. реком., 1990)

Суммарный показатель загрязнения почв (Z_c)	Степень загрязнения	Уровень заболеваемости. Воздействие на здоровье человека
8–16	Низкий	Неопасный. Наиболее низкие показатели заболеваемости детей, частота встречаемости функциональных отклонений минимальна
16–32	Средний	Умеренно опасный. Повышение уровня общей заболеваемости населения
32–128	Высокий	Опасный. Высокий уровень общей заболеваемости, рост числа часто болеющих детей, с хроническими заболеваниями, нарушениями функционального состояния сердечно-сосудистой системы
>128	Очень высокий	Чрезвычайно опасный. Высокий уровень заболеваемости детей, нарушение репродуктивной функции женщин

Также, для почв рассчитывали коэффициент рассеивания (K_p), который показывает на сколько обеднены почвы элементами, что также характеризует геохимические особенности почв исследуемых территорий (18):

$$K_p = C_k/C, \quad (18),$$

где C – фактическое содержание химического элемента в пробе почв, мг/кг; C_k – кларк элемента в земной коре.

В диссертации использовали термины (как синонимы): твердая фаза снега, твердая составляющая снега, снеговая пыль, твердые частицы снега, снеговая взвесь; жидкая фаза снега, снеговая вода, снеготалая вода; почвы (почвогрунты), почвенный покров; пылевая нагрузка, пылевое загрязнение, пылевое выпадение, выпадение пыли, оседание пыли. Списка принятых сокращений не приводится, так как по тексту сокращения приведены с расшифровкой.

Интерпретирование и обобщение полученных результатов осуществлялось с использованием отечественных и зарубежных опубликованных материалов, и фондовой информации по обсуждаемой тематике.

ГЛАВА 4. ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕРРИТОРИЙ В ОКРЕСТНОСТЯХ ОМСКОГО, АЧИНСКОГО И ПАВЛОДАРСКОГО НПЗ ПО ДАННЫМ ИЗУЧЕНИЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ СНЕГА

В зимний период выпавший снег накапливается на поверхности земли, образуя снеговую «обложку». Так, за весь снежный период в толще аккумулируются различные поллютанты в толще снега, которая содержит информацию о химических элементах, поступающих в атмосферу. Атмосферные твердые частицы в снеге разбавлены чистой водой, и не присутствуют частички верхнего слоя земли, за исключением нижних слоев снегового покрова. Поэтому при правильном снегоотборе, состав атмосферного осадения может однозначно измерен вплоть до очень низких концентраций.

В то же время, при поиске и разработке систем контроля и наблюдения за состоянием атмосферного воздуха необходимо учитывать уровень воздействия различных отраслей промышленности с типичными для большинства промышленных городов загрязняющими веществами и специфичными элементами, характеризующими конкретный вид производства. В таких случаях необходимы детальные исследования методами, которые не используют предприятия и надзорные органы в сфере охраны окружающей среды с целью выявления максимально полного перечня загрязняющих веществ (элементов). Для выявления специфичных соединений в атмосферном воздухе таковым способом является исследование депонирующих сред, контактирующих с атмосферой.

4.1 Пылевая нагрузка на снежный покров в районах размещения исследуемых нефтеперерабатывающих и нефтехимического заводов

По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), мелкие частицы (менее 10 и 2,5 мкм) несут высокий экологический риск для здоровья (ВОЗ). Их воздействие способствует ослаблению защитных сил организма, развитию сердечно-сосудистых, легочных, аллергических заболеваний, а длительное воздействие твердых мелких частиц увеличивают вероятность возникновения рака легких (Петров, 2011).

Загрязнение пылью, в основном, происходит с автотранспортными и промышленными выбросами. Оценка пылевого загрязнения атмосферы (или содержания пыли) в городах проводится на стационарных постах наблюдений. Таких постов, оценивающих пылевое состояние атмосферного воздуха в районах воздействия исследуемых нефтеперерабатывающих предприятий и населенных пунктах, находящиеся под их вероятным влиянием нет.

Пылевая нагрузка в районе Омского НПЗ составляет $61,3 \text{ мг/м}^2 \times \text{сут}$, при фоновом значении $3,1 \text{ мг/м}^2 \times \text{сут}$. В северо-восточном направлении значение пылевой нагрузки по мере удаления от границ завода уменьшается ($116 - 50 \text{ мг/м}^2 \times \text{сут}$), превышает фон в 38-16 раз (таблица 4.1). Однако, наиболее высокие значения пылевого загрязнения фиксируются в северной части наблюдений, на расстоянии 3 км и составляет $391 \text{ мг/м}^2 \times \text{сут}$, это соответствует высокой степени загрязнения, превышающее фон в 130 раз. Минимальные значения наблюдаются в западном направлении на расстояниях 1 и 3 км, включает населенный пункт, и составляют 13 и $9 \text{ мг/м}^2 \times \text{сут}$. согласно принятой градации. Таким образом, можно сказать, что на данной территории характерно не высокое пылевое загрязнение. В других направлениях от границ завода величина пылевой нагрузки примерно на одном уровне и варьирует от 30 до $58 \text{ мг/м}^2 \times \text{сут}$, что соответствует низкому уровню загрязнения.

В окрестностях Ачинского НПЗ среднее значение пылевой нагрузки составляет $36,2 \text{ мг/м}^2 \times \text{сут}$ при фоне - $8,6 \text{ мг/м}^2 \times \text{сут}$. В северном и северо-восточном направлениях оседание пыли уменьшается по мере отдаления от линии границ завода и варьирует в среднем от 100 до $15 \text{ мг/м}^2 \times \text{сут}$ (таблица 4.1), что соответствует низкой степени загрязнения. Минимальное выпадение пыли установлено в северо-восточной части на границе с населенным пунктом Новая Еловка, расположенная на расстоянии 7 км от завода и составляет $9 \text{ мг/м}^2 \times \text{сут}$. В других направлениях наблюдений, в том числе в п. Секретарка (2-3 км от завода) и Красновка (2-3 км от завода), распределение пыли зафиксировано без каких-либо закономерностей, все показатели пылевой нагрузки не выходят за пределы низкой степени загрязнения.

По результатам исследования 2014 года в зоне влияния Павлодарского НПЗ величина пылевой нагрузки соответствует низкому уровню загрязнения согласно нормативной градации (менее $250 \text{ мг}/(\text{м}^2 \times \text{сут})$). Результаты расчета величины пылевой нагрузки 2015 года показали, что значения значительно отличаются от предыдущего года. Величина пылевой нагрузки по мере удаления от границ завода в северо-восточном направлении увеличивается (таблица 4.1). Так, минимум значения составляет $101 \text{ мг/м}^2 \times \text{сут}$ на расстоянии 0,5 км, максимум зафиксирован на расстоянии 2,5 км от границ предприятия – $306 \text{ мг}/(\text{м}^2 \times \text{сут})$, что соответствует средней степени загрязнения согласно градации. Данные значения превышают фоновые ($26,5 \text{ мг/м}^2 \times \text{сут}$) от 3,8 до 11,8 раз. Можно предположить, что в величину имеющейся пылевой нагрузки вовлечены и выбросы рядом работающей ТЭЦ- 3. Пылевая нагрузка в ближайшем населенном пункте (с. Павлодарское), находящегося в 3-4 км от предприятия, изменяется от $442 \text{ мг/м}^2 \times \text{сут}$. – средняя степень загрязнения (3 км от предприятия) до $28 \text{ мг/м}^2 \times \text{сут}$. – низкая степень загрязнения (5 км от предприятия).

В окрестностях ООО Томскнефтехима среднее значение пылевой нагрузки составляет 23,5 при фоне $7 \text{ мг/м}^2 \times \text{сут}$ (Шатилов, 2002) и соответствует низкому уровню загрязнения. В

северо-восточном направлении по мере удаления от границ завода пылевое загрязнение постепенно увеличивается (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Значения пылевой нагрузки в точках отбора проб в окрестностях Омскогo, Ачинского, Павлодарского НПЗ и Томскнефтехима

Точки отбора	Pn, мг/м ² *сут	Точки отбора	Pn, мг/м ² *сут	Точки отбора	Pn, мг/м ² *сут
ОНПЗ-1	35,60	ОНПЗ-9	30,36	ОНПЗ-17	33,67
ОНПЗ-2	57,06	ОНПЗ-10	87,79	ОНПЗ-18	26,38
ОНПЗ-3	58,08	ОНПЗ-11	391,04	ОНПЗ-19	14,90
ОНПЗ-4	37,81	ОНПЗ-12	72,72	ОНПЗ-20	44,13
ОНПЗ-5	48,74	ОНПЗ-13	40,82	ОНПЗ-21	32,01
ОНПЗ-6	116,05	ОНПЗ-14	54,54	ОНПЗ-22	47,55
ОНПЗ-7	114,61	ОНПЗ-15	13,27	ОНПЗ-23	33,22
ОНПЗ-8	50,89	ОНПЗ-16	9,57	ОНПЗ-24	20,92
Ачинский НПЗ					
АНПЗ-1	15,86473	АНПЗ-8	43,24879	АНПЗ-15	34,85217
АНПЗ-2	71,4913	АНПЗ-9	23,60696	АНПЗ-16	17,70692
АНПЗ-3	51,59239	АНПЗ-10	15,2058	АНПЗ-17	24,50932
АНПЗ-4	20,33972	АНПЗ-11	24,32037	АНПЗ-18	33,89792
АНПЗ-5	9,748792	АНПЗ-12	19,08696	АНПЗ-19	70,37913
АНПЗ-6	106,804	АНПЗ-13	33,05958	АНПЗ-20	19,04963
АНПЗ-7	70,96696	АНПЗ-14	19,28		
Павлодарский НПЗ					
ПНХЗ-1		ПНХЗ-5		ПНХЗ-9	
ПНХЗ-2		ПНХЗ-6		ПНХЗ-10	
ПНХЗ-3		ПНХЗ-7		ПНХЗ-11	
ПНХЗ-4		ПНХЗ-8		ПНХЗ-12	
Томскнефтехим					
НХК-1	12,70	НХК -7	24,15	НХК -12	17,92
НХК -2	12,27	НХК -8	20,72	НХК -13	40,22
НХК -3	16,07	НХК -9	34,13	НХК -14	22,27
НХК -4	20,91	НХК -10	28,71	НХК -15	40,64
НХК -5	23,25	НХК -11	21,83	НХК -16	20,20
НХК -6	19,24				

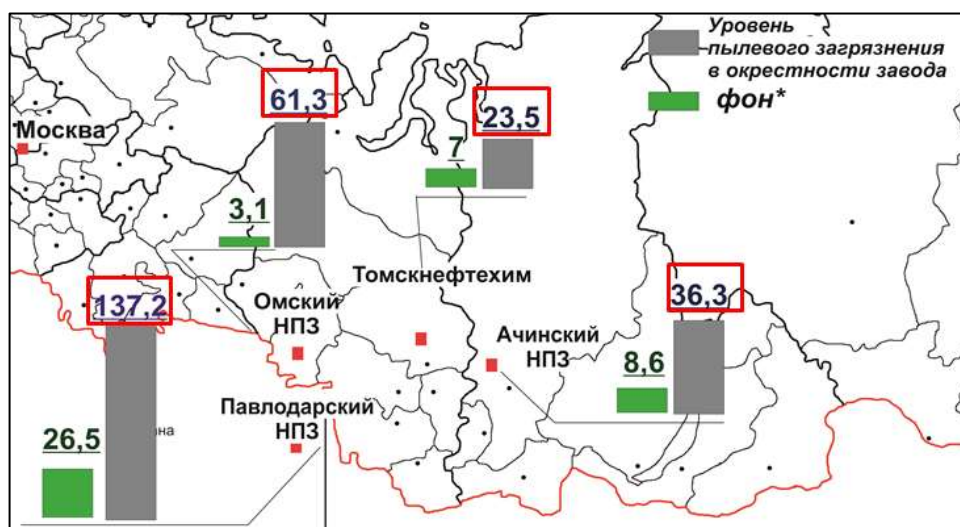
Примечание: все номера проб соответствуют номерам на схемах отбора проб

В других направлениях пылевое оседание наблюдается с отсутствием закономерностей и находится в диапазоне от 19 до 40 мг/м²×сут. В таблице 4.2 приведены значения превышений фоновых показателей в преобладающих направлениях ветра.

Таблица 4.2 – Значения пылевой нагрузки в долях фона в северном и северо-восточном направлении от границ Омского НПЗ, Ачинского НПЗ, Павлодарского НПЗ и Томскнефтехима, 2016 г.

Промышленная территория/ направление	Северное (расстояние, км)					Северо-восточное (расстояние, км)				
	0,5	1	3	5	7	0,5	1	3	5	7
Омский НПЗ	10	28	126	24	13	38	37	16		
Ачинский НПЗ	12	8	5	3	2	2	8	6	2	1
Павлодарский НПЗ	0,7	0,8	1	1	1	4	4	8	12	7
	0,3	0,5	1,2	1,4	2	0,3	0,6	0,9	1,2	1,5
Томскнефтехим	3,5	3	5	4	3	1,7	1,8	2,3	3	3,4

Средние значения пылевой нагрузки в окрестностях всех исследуемых заводов (рисунок 4.1) соответствуют низкой степени загрязнения (градация уровней пылевого загрязнения (Саэт и др., 1990 с изм. Касимов 2012) ($<200 \text{ мг/м}^2 \cdot \text{сут.}$)). Однако, в окрестностях каждого завода фиксируется превышения местного фонового значения пылевого загрязнения: Омского НПЗ в 19 раз, Ачинского НПЗ – 4 раза, Павлодарского НПЗ – 5 раз, Томскнефтехима – 3 раза.



Примечание: фон (Омск) по Литаву В.В., 2013; Томск – по Шатилову А.Ю., 2007; количество проб (Омский НПЗ) – 24, (Ачинский НПЗ) – 25 проб, (Павлодарский НПЗ) – 17 проб, (Томскнефтехим) – 16 проб).

Рисунок 4.1 - Уровни пылевой нагрузки (средние значения) на снежный покров в окрестностях Омского НПЗ, Ачинского НПЗ, Павлодарского НПЗ и Томскнефтехима в сравнении с фоновыми значениями пылевой нагрузки

Вывод. В целом, по средним значениям пылевой нагрузки в окрестностях исследуемых заводов уровень пылевого загрязнения оценивается как низкий с неопасной экологической

ситуацией: Омский НПЗ ($61 \text{ мг/м}^2 \times \text{сут}$), Ачинский НПЗ ($37 \text{ мг/м}^2 \times \text{сут}$), Павлодарский НПЗ ($137 \text{ мг/м}^2 \times \text{сут}$) и Томскнефтехим ($23 \text{ мг/м}^2 \times \text{сут}$). Однако, в отдельных точках опробования в окрестностях Ачинского НПЗ и Омского НПЗ фиксируются высокие показатели пылевой нагрузки относительно фона, обусловленные возможно дополнительными локальными источниками. В целом, можно сделать вывод, что изучаемые нефтеперерабатывающие и нефтехимические предприятия не характеризуются не сильным пылевыделением.

4.2 Особенности элементного состава твердой фазы снега в окрестностях НПЗ гг. Омска, Ачинска, Павлодара и Томскнефтехима

Характеристика содержания химических элементов в твердой фазе снега в окрестностях Омского НПЗ, Ачинского НПЗ, Павлодарского НПЗ и Томскнефтехима по данным инструментального нейтронно-активационного анализа представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 - Среднее содержание химических элементов (мг/кг) в твердой фазе снега из окрестностей исследуемых нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий

	Омский НПЗ	Ачинский НПЗ	Павлодарский НПЗ	Томск-нефтехим	Фон**	Геохимический кларк ноосферы*
Na, %	1,34±0,21 (0,33-3,17)	1,66±0,11 (0,59-2,42)	0,86±0,10 (0,47-1,32)	0,3±0,02 (0,14-0,45)	0,15	1,1
Ca, %	1,6±0,1 (0,45-2,16)	13,14±0,9 (5,38-20,66)	1,21±0,16 (0,81-1,54)	1,21±0,15 (0,74-2,65)	0,82	1,6
Sc	18,1±1,6 (5,25-38,06)	5,2±0,3 (3,58-9,75)	14,3±1,3 (6,09-22,20)	4,9±0,3 (2,58-7,08)	7,1	7
Cr	496±75 (84-1435)	70,7±0,4 (48-118)	2048±292 (423-3899)	110±14 (40-229)	110	50
Fe, %	5,6±0,8 (1,91-17,05)	3,03±0,1 (2,29-3,92)	2,69±0,2 (1,57-3,35)	1,55±0,1 (0,86-2,64)	1,87	2,2
Co	28,5±3,6 (0,76-72,25)	12,9±0,4 (10,47-16,11)	15,82±1,8 (6,57-30,78)	8,97±0,6 (5,02-13,59)	10,3	10
Zn	665,1±99,8 (2-1908)	207±16,7 (115-1446)	367±85 (96,2-985)	176,9±18 (93,4-315)	141	-
As	18,63±2,4 (6,58-47,30)	8,1±0,3 (5,96-10,64)	9,96±1,1 (4,39-17,93)	4,3±0,4 (1,62-8,12)	0,5	3
Br	12,02±1,6 (1,79-31,65)	3,5±0,3 (0,65-6,39)	6,04±0,6 (2,18-9,19)	4±0,3 (2,13-6,98)	2,9	26
Rb	71±8,9 (5-178)	33,4±2 (16,43-46,49)	43,02±2,8 (26,5-60,4)	22,7±1,5 (13,3-36)	55	96

окончание таблицы 4.3

Sr	618±94,5 (30-1772)	534,5±24 (378-769)	279,22±39 (83,54-547)	210±16 (100-384)	100	240
Sb	7,22±1 (1,17-19,16)	1,67±0,1 (0,97-2,61)	2,16±0,2 (0,81-3,25)	2,27±0,3 (0,94-4,22)	2,3	0,25
Cs	5,4±0,8 (0,20-14,65)	1,98±0,1 (0,99-3,02)	2,65±0,2 (1,75-3,67)	1,75±0,1 (1,01-2,54)	3,5	5,9
Ba	1414±196 (134-4226)	386±20 (218-511)	1268±160 (496-2398)	434±30 (232-704)	100	36
La	346,05±138 (25,33-2665)	12,4±0,5 (8,39-17,68)	26,12±1,6 (15,6-32,7)	18,37±1,3 (9,6-29,4)	2,8	12
Ce	190,8±24,5 (38,63-499)	28,9±0,9 (21,66-37,50)	55,52±3,5 (32,8-74,6)	42±3 (17,8-59,8)	10,3	32
Nd	59,6±7,3 (1,00-141)	12,5±0,9 (2,13-19,58)	22,9±1,7 (15,26-32,7)	16,7±0,9 (11,31-22,4)	13,7	-
Sm	10,8±1,1 (3,14-23,63)	2,4±0,1 (1,89-3,39)	5,16±0,4 (2,92-7,52)	3,27±0,2 (1,84-4,63)	0,57	-
Eu	1,63±0,2 (0,01-3,83)	0,6±0,03 (0,36-0,93)	1,32±0,1 (0,67-2,18)	0,52±0,05 (0,17-0,88)	1,1	6,4
Tb	1,2±0,2 (0,05-3,62)	0,28±0,02 (0,16-0,44)	0,6±0,1 (0,34-1,28)	0,37±0,03 (0,20-0,61)	0,06	0,64
Yb	5,3±0,5 (1,63-11,18)	0,94±0,03 (0,75-1,31)	2,95±0,2 (1,58-4,37)	1,48±0,1 (0,85-2,04)	0,2	1,9
Lu	0,7±0,1 (0,01-1,59)	0,19±0,01 (0,15-0,26)	0,43±0,03 (0,22-0,63)	0,21±0,01 (0,12-0,30)	0,075	0,45
Hf	10,3±1,4 (0,10-25,57)	1,47±0,1 (1,04-2,50)	4,66±0,3 (2,96-7,07)	3,35±0,2 (1,93-4,98)	2,2	2,5
Ta	2,03±0,3 (0,01-5,60)	0,36±0,05 (0,08-0,92)	0,69±0,1 (0,10-1,04)	0,71±0,05 (0,36-0,97)	0,1	1,9
Au	0,47±0,1 (0,14-1,86)	0,39±0,1 (0,08-1,55)	0,10±0,02 (0,03-0,24)	0,87±0,3 (0,01-4,44)	0,22	0,00069
Hg	0,19±0,009 (0,12-0,30)	0,07±0,01 (0,00-0,26)	0,35±0,1 (0,03-1,04)	0,18±0,02 (0,00-0,40)	0,08	-
Th	17,4±2,2 (2,34-42,64)	2,56±0,1 (0,82-3,41)	5,54±0,3 (3,62-6,62)	5,6±0,4 (3,14-10,12)	2,9	7,6
U	8,68±1,3 (0,01-24,34)	2,35±0,1 (1,91-3,72)	2,32±0,2 (1,27-3,17)	3,15±0,4 (1,36-8,27)	0,2	1,9
Th/U	2	1,08	2,4	1,8	14,5	4
La/Ce	1,8	0,43	0,47	0,44	0,3	0,4
La+Ce/ Yb+Lu	89,5	36,5	24,1	35,7	47,6	18,7
Кол-во проб	24	25	22	16		

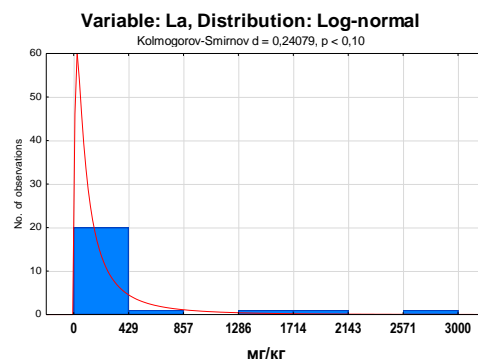
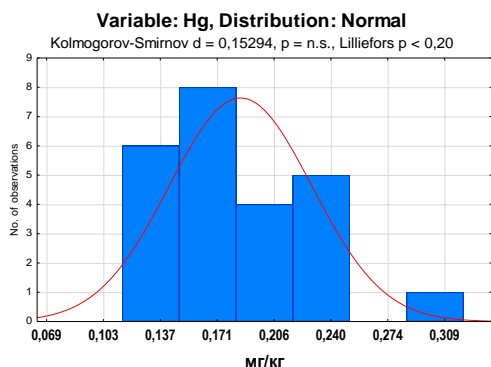
Примечание: ± стандартная ошибка среднего, (5-25) – значения мин-макс; * – данные по Глазовскому, 1982 и Глазовской, 1988; ** - фон по Шатлилову, 2002, с изм. по Языкову, 2006

Большинство рассматриваемых химических элементов в твердой фазе снежного покрова из окрестностей исследуемых предприятий характеризуются равномерным (коэффициент вариации до 35 %) и неравномерным характером распределением (коэффициент вариации 35-80 %) (таблица 4.4). При этом для района Омского НПЗ характерно крайне неравномерное распределение La (коэффициент вариации превышает 100%) и Au в твердой фазе снега. В районе Павлодарского НПЗ крайне неравномерно распределен элемент – Hg, а Томскнефтехима – Au.

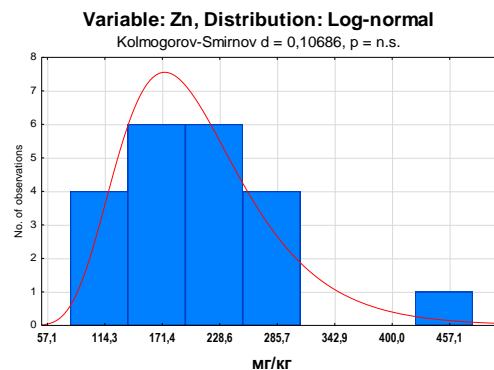
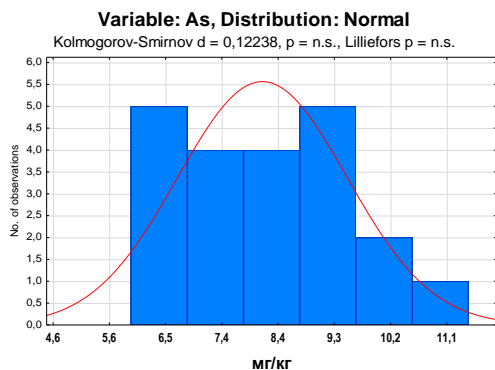
Таблица 4.4 – Равномерность распределения химических элементов в твердой фазе снега в окрестностях исследуемых предприятий

Характер распределения химических элементов	Равномерный	Неравномерный	Крайне неравномерный
Коэффициент вариации	< 35 %	35 – 80 %	> 80%
Район Омского НПЗ			
Химические элементы	Ca, Hg	Na, Sc, Cr, Fe, Co, Zn, As, Br, Rb, Sr, Sb, Cs, Ba, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, U	La, Au
Район Ачинского НПЗ			
Химические элементы	Na, Ca, Sc, Cr, Fe, Co, As, Rb, Sr, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf, Th, U	Zn, Br, Ta, Au, Hg	-
Район Павлодарского НПЗ			
Химические элементы	Na, Ca, Sc, Fe, Br, Rb, Cs, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Yb, Lu, Hf, Th, U	Cr, Zn, Co, As, Sr, Sb, Ba, Tb, Ta, Au	Hg
Район Томскнефтехима			
Химические элементы	Na, Sc, Fe, Co, Br, Rb, Sr, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta, Th,	Ca, Cr, Zn, As, Sb, Hg, U	Au

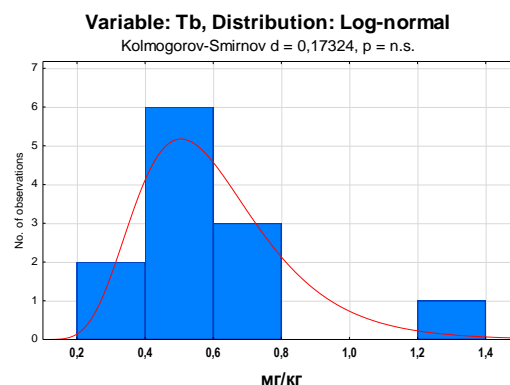
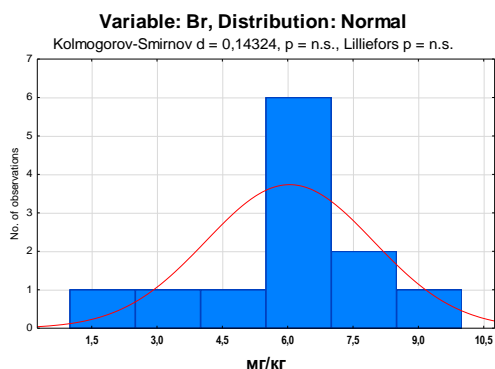
При проверке закона нормального распределения элементов в выборках, большинство элементов в твердой фазе снега с изучаемых территорий распределены по нормальному закону, но распределение некоторых элементов близко к логнормальному. На рисунке 4.2 для наглядности построены гистограммы распределения некоторых элементов с обозначением ожидаемого нормального и логнормального распределения.



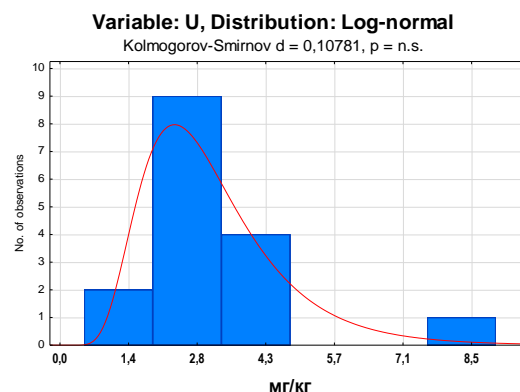
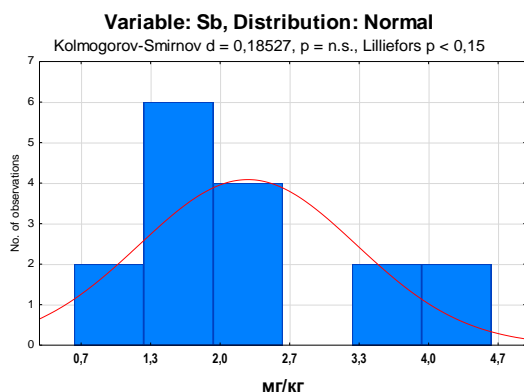
а) район Омского НПЗ



б) район Ачинского НПЗ



в) район Павлодарского НПЗ



г) район Томскнефтехима

Рисунок 4.2 – гистограммы распределения элементов в твердой фазе снега в окрестностях исследуемых заводов: с кривой плотности нормального (слева) и логнормального (справа) распределения

По результатам расчета коэффициентов парной корреляции концентраций химических элементов установлены сильно значимые корреляционные связи в твердой фазе снега в окрестностях исследуемых предприятий (таблицы 4.5-4.8).

Анализ данных показал, что для всех исследуемых районов наблюдается превышение Sb, Ba и Au в твердой составляющей снега над их ноосферными кларками (таблица 4.3). Для района размещения Омского НПЗ наблюдается превышение над кларком ноосферы Cr, Co, As, Sr, La, Ce, Tb, Yb, Hf, Th, U, а также особенностью является нарушения природного (относительно кларков ноосферы) отношения La к Ce, La к Nd. Район Ачинского НПЗ характеризуется повышенным содержанием относительно кларка ноосферы Ca, As и Sr, Павлодарского НПЗ – Cr, Hf и As.

Если полученные данные сравнивать непосредственно с фоновыми значениями (Средний Васюган), то рассчитанные коэффициенты концентраций химических элементов позволили охарактеризовать геохимическую специализацию твердой фазы снега в окрестностях нефтеперерабатывающих заводов Омска, Ачинска и Павлодара) (рисунок 4.3).

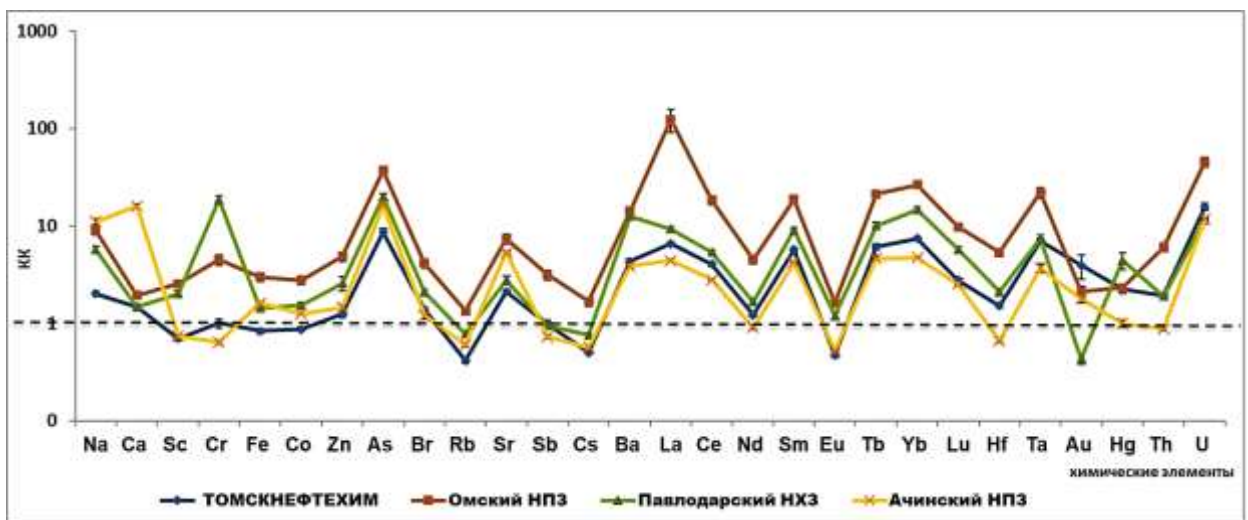


Рисунок 4.3 – Коэффициенты концентраций химических элементов твердой фазы снега в окрестностях исследуемых заводов: Омского, Ачинского и Павлодарского НПЗ и Томскнефтехима

Таблица 4.5 – Матрица коэффициентов парной корреляции концентраций химических элементов в твердой фазе снега в окрестностях Омского НПЗ (24 пробы, критическое значение коэффициента корреляции 0,51 при доверительной вероятности 0,01)

	Na	Ca	Sc	Cr	Fe	Co	Zn	As	Br	Rb	Sr	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Hf	Ta	Au	Hg	Th	U
Na	1,00																											
Ca	-0,20	1,00																										
Sc	0,82	-0,48	1,00																									
Cr	0,28	-0,53	0,54	1,00																								
Fe	0,88	-0,41	0,86	0,45	1,00																							
Co	0,96	-0,27	0,86	0,38	0,93	1,00																						
Zn	0,73	0,05	0,54	0,26	0,71	0,76	1,00																					
As	0,90	-0,27	0,86	0,40	0,92	0,93	0,66	1,00																				
Br	0,76	-0,28	0,69	0,37	0,76	0,82	0,59	0,73	1,00																			
Rb	0,87	-0,33	0,72	0,43	0,82	0,84	0,68	0,82	0,73	1,00																		
Sr	0,86	-0,38	0,80	0,23	0,82	0,87	0,55	0,78	0,73	0,76	1,00																	
Sb	0,80	-0,02	0,65	0,21	0,77	0,81	0,74	0,82	0,71	0,71	0,64	1,00																
Cs	0,94	-0,25	0,79	0,33	0,92	0,98	0,75	0,93	0,84	0,86	0,84	0,85	1,00															
Ba	0,93	-0,33	0,84	0,39	0,94	0,98	0,77	0,92	0,82	0,86	0,87	0,80	0,97	1,00														
La	-0,41	-0,31	-0,05	0,41	-0,29	-0,44	-0,44	-0,32	-0,42	-0,19	-0,42	-0,48	-0,50	-0,44	1,00													
Ce	0,28	-0,59	0,60	0,71	0,42	0,29	0,13	0,36	0,20	0,46	0,24	0,11	0,22	0,31	0,71	1,00												
Nd	0,63	-0,42	0,68	0,53	0,65	0,60	0,41	0,66	0,59	0,84	0,58	0,48	0,62	0,64	0,12	0,61	1,00											
Sm	0,94	-0,34	0,92	0,43	0,92	0,97	0,67	0,93	0,83	0,86	0,86	0,74	0,93	0,95	-0,29	0,43	0,71	1,00										
Eu	0,85	-0,06	0,77	0,23	0,80	0,88	0,65	0,88	0,77	0,69	0,76	0,87	0,87	0,85	-0,52	0,12	0,53	0,87	1,00									
Tb	0,81	-0,47	0,85	0,36	0,91	0,86	0,60	0,81	0,77	0,72	0,84	0,62	0,83	0,87	-0,27	0,41	0,64	0,88	0,72	1,00								
Yb	0,85	-0,50	0,96	0,58	0,86	0,87	0,57	0,85	0,72	0,79	0,79	0,62	0,80	0,85	0,01	0,68	0,71	0,94	0,73	0,85	1,00							
Lu	0,88	-0,35	0,89	0,43	0,88	0,90	0,65	0,90	0,81	0,86	0,88	0,74	0,89	0,92	-0,30	0,40	0,81	0,95	0,87	0,87	0,87	1,00						
Hf	0,94	-0,25	0,82	0,25	0,89	0,96	0,72	0,90	0,83	0,83	0,92	0,78	0,96	0,96	-0,53	0,19	0,62	0,95	0,90	0,86	0,82	0,94	1,00					
Ta	0,84	-0,23	0,71	0,29	0,84	0,88	0,64	0,80	0,84	0,81	0,77	0,70	0,87	0,86	-0,47	0,18	0,60	0,88	0,79	0,79	0,72	0,82	0,87	1,00				
Au	0,00	0,40	-0,09	-0,14	-0,05	0,00	0,49	-0,04	-0,19	-0,04	-0,13	-0,03	-0,03	0,02	-0,09	-0,08	-0,19	-0,06	-0,01	-0,06	-0,05	-0,07	0,00	-0,13	1,00			
Hg	-0,11	0,31	0,07	-0,26	-0,02	-0,03	-0,16	0,06	0,09	-0,28	-0,03	0,07	-0,05	-0,04	-0,27	-0,31	-0,17	0,01	0,27	0,04	-0,10	0,08	0,06	0,08	-0,08	1,00		
Th	0,97	-0,28	0,86	0,36	0,92	0,99	0,74	0,93	0,80	0,87	0,87	0,79	0,97	0,98	-0,42	0,30	0,64	0,98	0,88	0,85	0,88	0,91	0,97	0,88	0,01	-0,05	1,00	
U	0,88	-0,17	0,73	0,33	0,75	0,88	0,60	0,83	0,72	0,78	0,76	0,63	0,84	0,83	-0,40	0,21	0,56	0,90	0,80	0,68	0,77	0,81	0,87	0,88	-0,05	0,06	0,91	1,00

Таблица 4.6 – Матрица коэффициентов парной корреляции концентраций химических элементов в твердой фазе снега в окрестностях Ачинского НПЗ (21 пробы, критическое значение коэффициента корреляции 0,55 при доверительной вероятности 0,01)

	Na	Ca	Sc	Cr	Fe	Co	Zn	As	Br	Rb	Sr	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Hf	Ta	Au	Hg	Th	U
Na	1,00																											
Ca	-0,67	1,00																										
Sc	-0,43	0,19	1,00																									
Cr	-0,54	0,20	0,58	1,00																								
Fe	0,77	-0,71	0,03	-0,07	1,00																							
Co	0,54	-0,54	0,33	0,26	0,91	1,00																						
Zn	0,46	-0,49	0,03	0,13	0,67	0,70	1,00																					
As	-0,66	0,38	0,57	0,70	-0,23	0,03	-0,18	1,00																				
Br	0,68	-0,80	-0,43	-0,43	0,62	0,32	0,40	-0,35	1,00																			
Rb	0,84	-0,58	-0,45	-0,32	0,63	0,49	0,53	-0,56	0,55	1,00																		
Sr	0,83	-0,35	-0,43	-0,60	0,59	0,38	0,40	-0,65	0,42	0,73	1,00																	
Sb	-0,19	0,16	0,68	0,56	0,18	0,45	0,30	0,59	-0,23	-0,13	-0,17	1,00																
Cs	0,87	-0,64	-0,32	-0,37	0,71	0,53	0,46	-0,55	0,56	0,78	0,75	-0,13	1,00															
Ba	0,86	-0,71	-0,22	-0,21	0,78	0,68	0,56	-0,54	0,51	0,86	0,73	0,03	0,85	1,00														
La	0,68	-0,66	0,13	0,10	0,92	0,92	0,80	-0,21	0,50	0,68	0,50	0,30	0,67	0,78	1,00													
Ce	0,66	-0,67	0,08	0,07	0,80	0,79	0,71	-0,29	0,45	0,63	0,47	0,25	0,73	0,81	0,88	1,00												
Nd	0,13	0,07	-0,25	-0,07	0,14	0,14	0,13	-0,01	0,00	0,25	0,16	0,02	0,11	0,16	0,14	0,12	1,00											
Sm	-0,06	-0,10	0,49	0,70	0,39	0,59	0,27	0,45	-0,09	-0,09	-0,21	0,39	0,00	0,13	0,38	0,35	-0,23	1,00										
Eu	0,47	-0,53	0,34	0,13	0,72	0,76	0,48	0,02	0,38	0,38	0,26	0,22	0,44	0,52	0,69	0,53	0,07	0,48	1,00									
Tb	0,00	0,07	0,30	0,01	0,02	0,04	-0,21	0,22	-0,10	-0,13	-0,01	0,23	-0,07	-0,05	-0,02	-0,12	-0,49	0,06	0,01	1,00								
Yb	0,29	-0,50	0,64	0,34	0,68	0,81	0,43	0,15	0,26	0,22	0,02	0,54	0,29	0,44	0,75	0,67	-0,17	0,55	0,66	0,19	1,00							
Lu	0,36	-0,54	0,59	0,33	0,74	0,86	0,58	0,13	0,26	0,29	0,17	0,53	0,41	0,52	0,81	0,74	-0,15	0,57	0,77	0,21	0,92	1,00						
Hf	0,27	-0,53	0,51	0,47	0,55	0,71	0,50	0,06	0,14	0,29	-0,03	0,47	0,36	0,54	0,69	0,72	-0,06	0,58	0,68	-0,08	0,82	0,85	1,00					
Ta	-0,08	0,04	0,31	0,44	0,05	0,17	0,05	0,16	-0,25	-0,25	-0,35	0,20	-0,14	-0,07	0,09	0,12	-0,40	0,52	0,08	0,38	0,28	0,23	0,32	1,00				
Au	0,12	-0,54	0,03	-0,10	0,25	0,14	0,32	-0,04	0,53	0,07	-0,03	-0,06	0,18	0,13	0,22	0,17	0,00	-0,05	0,45	-0,02	0,16	0,31	0,23	-0,23	1,00			
Hg	0,16	-0,56	0,11	0,18	0,46	0,41	0,51	0,13	0,53	0,12	-0,01	0,05	0,21	0,19	0,46	0,42	0,13	0,20	0,52	-0,05	0,34	0,49	0,34	-0,04	0,77	1,00		
Th	0,79	-0,82	0,00	-0,16	0,85	0,77	0,67	-0,42	0,63	0,74	0,55	0,16	0,79	0,88	0,89	0,88	0,13	0,12	0,65	-0,10	0,68	0,72	0,69	-0,05	0,32	0,42	1,00	
U	-0,03	0,14	0,58	0,11	0,21	0,31	-0,15	0,47	-0,07	-0,16	0,05	0,62	-0,02	0,02	0,13	0,06	-0,03	0,20	0,24	0,58	0,44	0,39	0,11	-0,04	0,01	0,03	0,06	1,00

Таблица 4.7 – Матрица коэффициентов парной корреляции концентраций химических элементов в твердой фазе снега в окрестностях Томскнефтехима (16 проб, критическое значение коэффициента корреляции 0,62 при доверительной вероятности 0,01)

	Na	Ca	Sc	Cr	Fe	Co	Zn	As	Br	Rb	Sr	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Hf	Ta	Au	Hg	Th	U
Na	1																											
Ca	0,44	1																										
Sc	0,94	0,5	1																									
Cr	-0,29	0	-0,11	1																								
Fe	0,67	0,39	0,78	-0,05	1																							
Co	0,88	0,55	0,96	-0,12	0,78	1																						
Zn	0,54	0,41	0,41	-0,6	0,28	0,48	1																					
As	0,83	0,54	0,91	-0,08	0,83	0,9	0,32	1																				
Br	0,29	0,02	0,4	0,37	0,17	0,32	-0,21	0,37	1																			
Rb	0,82	0,34	0,81	-0,17	0,5	0,74	0,4	0,72	0,27	1																		
Sr	0,7	0,78	0,75	0,03	0,6	0,77	0,48	0,74	0,13	0,64	1																	
Sb	0,7	0,27	0,67	-0,37	0,5	0,67	0,62	0,61	0,34	0,6	0,49	1																
Cs	0,85	0,42	0,94	0,02	0,69	0,9	0,21	0,84	0,5	0,75	0,66	0,61	1															
Ba	0,8	0,65	0,89	-0,07	0,72	0,93	0,57	0,81	0,2	0,66	0,83	0,54	0,81	1														
La	0,82	0,58	0,93	0,05	0,76	0,95	0,39	0,87	0,43	0,74	0,82	0,59	0,88	0,94	1													
Ce	0,51	0,44	0,61	0,01	0,56	0,7	0,52	0,5	0,06	0,39	0,64	0,3	0,52	0,87	0,78	1												
Nd	0,66	0,15	0,71	0,14	0,42	0,62	0,03	0,49	0,35	0,69	0,33	0,33	0,7	0,51	0,61	0,32	1											
Sm	0,81	0,48	0,94	0,07	0,76	0,94	0,3	0,86	0,43	0,71	0,76	0,52	0,88	0,91	0,98	0,77	0,68	1										
Eu	0,77	0,36	0,87	-0,11	0,71	0,86	0,48	0,7	0,43	0,73	0,68	0,69	0,78	0,82	0,9	0,7	0,63	0,89	1									
Tb	0,64	0,53	0,77	0,13	0,78	0,85	0,45	0,75	0,26	0,47	0,7	0,46	0,66	0,85	0,82	0,72	0,49	0,82	0,77	1								
Yb	0,89	0,46	0,97	-0,02	0,73	0,95	0,38	0,85	0,44	0,77	0,73	0,59	0,92	0,92	0,96	0,73	0,74	0,98	0,9	0,8	1							
Lu	0,89	0,53	0,95	-0,08	0,72	0,96	0,48	0,84	0,38	0,74	0,76	0,61	0,86	0,91	0,94	0,71	0,71	0,95	0,89	0,84	0,97	1						
Hf	0,84	0,56	0,95	0,03	0,74	0,96	0,36	0,84	0,36	0,74	0,81	0,54	0,91	0,94	0,98	0,77	0,69	0,98	0,88	0,81	0,98	0,95	1					
Ta	0,31	0	0,52	0,24	0,6	0,48	-0,1	0,49	0,44	0,46	0,26	0,31	0,54	0,42	0,6	0,46	0,45	0,63	0,62	0,39	0,56	0,49	0,55	1				
Au	0,18	0,93	0,27	0,17	0,2	0,31	0,17	0,34	0,1	0,09	0,6	0,09	0,24	0,39	0,36	0,19	0	0,26	0,13	0,36	0,22	0,3	0,33	-0,12	1			
Hg	0,63	0,45	0,73	0,13	0,73	0,8	0,27	0,82	0,22	0,58	0,71	0,46	0,7	0,81	0,85	0,72	0,36	0,82	0,63	0,7	0,76	0,69	0,81	0,51	0,23	1		
Th	0,78	0,67	0,9	0,08	0,74	0,93	0,37	0,85	0,3	0,71	0,87	0,52	0,87	0,96	0,97	0,78	0,57	0,94	0,82	0,8	0,92	0,89	0,97	0,5	0,45	0,87	1	
U	0,56	0,8	0,73	0,16	0,63	0,75	0,26	0,79	0,28	0,53	0,82	0,38	0,69	0,83	0,85	0,67	0,31	0,78	0,58	0,66	0,72	0,7	0,8	0,45	0,66	0,81	0,9	1

Таблица 4.8– Матрица коэффициентов парной корреляции концентраций химических элементов в твердой фазе снега в окрестностях Павлодарского НПЗ (12 проб, критическое значение коэффициента корреляции 0,71 при доверительной вероятности 0,01)

	Na	Ca	Sc	Cr	Fe	Co	Zn	As	Br	Rb	Sr	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Hf	Ta	Au	Hg	Th	U
Na	1																											
Ca	-0,45	1																										
Sc	-0,74	0,74	1																									
Cr	-0,71	0,81	0,69	1																								
Fe	-0,73	0,77	0,76	0,69	1																							
Co	-0,63	0,75	0,94	0,72	0,58	1																						
Zn	-0,21	0,66	0,33	0,56	0,6	0,3	1																					
As	-0,65	0,86	0,86	0,83	0,67	0,91	0,39	1																				
Br	-0,72	0,34	0,39	0,58	0,63	0,24	0,2	0,47	1																			
Rb	0,8	-0,46	-0,76	-0,57	-0,66	-0,67	-0,32	-0,69	-0,44	1																		
Sr	-0,49	0,72	0,51	0,81	0,4	0,68	0,42	0,81	0,31	-0,43	1																	
Sb	-0,56	0,81	0,75	0,72	0,82	0,68	0,69	0,84	0,6	-0,67	0,58	1																
Cs	-0,23	0,69	0,56	0,51	0,66	0,44	0,56	0,42	0,29	-0,1	0,18	0,55	1															
Ba	-0,53	0,8	0,58	0,73	0,77	0,52	0,52	0,81	0,68	-0,58	0,63	0,88	0,45	1														
La	-0,73	0,7	0,95	0,62	0,85	0,81	0,43	0,75	0,5	-0,7	0,38	0,77	0,68	0,59	1													
Ce	-0,47	0,64	0,87	0,37	0,71	0,74	0,23	0,63	0,24	-0,47	0,2	0,6	0,7	0,43	0,91	1												
Nd	-0,07	0,48	0,58	0,1	0,45	0,51	0,19	0,42	-0,03	-0,18	0,05	0,46	0,58	0,24	0,59	0,78	1											
Sm	-0,71	0,68	0,98	0,62	0,71	0,92	0,31	0,83	0,41	-0,71	0,49	0,73	0,53	0,53	0,95	0,88	0,57	1										
Eu	-0,72	0,58	0,97	0,57	0,62	0,92	0,19	0,8	0,37	-0,77	0,44	0,67	0,41	0,47	0,91	0,83	0,52	0,98	1									
Tb	-0,56	0,5	0,75	0,54	0,33	0,87	-0,01	0,83	0,3	-0,56	0,67	0,55	0,11	0,42	0,6	0,54	0,45	0,78	0,81	1								
Yb	-0,79	0,59	0,96	0,62	0,71	0,88	0,28	0,76	0,44	-0,74	0,44	0,68	0,51	0,46	0,95	0,84	0,53	0,97	0,97	0,76	1							
Lu	-0,79	0,61	0,96	0,61	0,74	0,88	0,23	0,78	0,43	-0,74	0,46	0,67	0,48	0,48	0,94	0,85	0,57	0,96	0,96	0,77	0,98	1						
Hf	-0,66	0,31	0,65	0,26	0,73	0,41	0,35	0,37	0,55	-0,63	0,01	0,6	0,43	0,4	0,83	0,69	0,37	0,71	0,68	0,27	0,74	0,71	1					
Ta	-0,47	0,14	0,41	0,04	0,59	0,2	0,22	0,25	0,35	-0,69	-0,1	0,51	0,03	0,36	0,5	0,4	0,4	0,4	0,42	0,2	0,44	0,48	0,71	1				
Au	-0,09	0,13	-0,01	0,18	0,26	-0,14	0,42	0,12	0,53	-0,25	-0,09	0,46	0,16	0,5	0,1	-0,09	-0,12	-0,02	-0,03	-0,19	-0,06	-0,14	0,28	0,3	1			
Hg	-0,33	0,34	0,34	0,66	0,03	0,55	0,28	0,43	0	-0,24	0,63	0,17	0,08	0,06	0,16	-0,03	-0,19	0,31	0,32	0,45	0,33	0,29	-0,2	-0,39	-0,21	1		
Th	-0,4	0,59	0,71	0,31	0,78	0,52	0,45	0,48	0,37	-0,38	0,08	0,69	0,74	0,47	0,86	0,89	0,69	0,75	0,65	0,3	0,71	0,71	0,82	0,5	0,13	-0,19	1	
U	-0,59	0,8	0,84	0,72	0,82	0,74	0,57	0,74	0,49	-0,48	0,5	0,79	0,86	0,64	0,9	0,81	0,63	0,82	0,74	0,53	0,83	0,81	0,63	0,28	0,11	0,24	0,8	1

Показатель коэффициента концентраций позволяет констатировать, какими элементами обогащена твердая фаза снега из окрестностей исследуемых заводов. Твердая фаза снега вблизи Омского НПЗ обогащена такими элементами как: хром (Cr), цинк (Zn), мышьяк (As), бром (Br), стронций (Sr), барий (Ba), сурьма (Sb), редкоземельные элементы (La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb, Lu, Hf), тантал (Ta) золото (Au), ртуть (Hg), торий (Th) и уран (U). Твердая фаза снега из окрестностей Ачинского НПЗ обогащена натрием (Na), кальцием (Ca), мышьяком (As), стронцием (Sr), барием (Ba), редкоземельными элементами (La, Ce, Sm, Tb, Yb, Lu,) танталом Ta, ураном (U) относительно фона. Твердая фаза снега из окрестностей Павлодарского НПЗ – мышьяком (As), хромом (Cr), барием (Ba), натрием (Na), стронцием (Sr), ртутью (Hg), цинком (Zn), редкоземельными элементами (La, Yb, Tb, Sm, Ta, Lu, Ce) и ураном (U). Пробы твердой фазы снега вблизи Томскнефтехима обогащены - мышьяком (As), стронцием (Sr), барием (Ba), редкоземельными элементами (La, Ce, Sm, Tb, Yb, Lu,) танталом (Ta), ртутью (Hg) и ураном (U). Составлены геохимические ряды элементов твердой фазы снега в окрестностях исследуемых заводов (таблица 4.9)

Таблица 4.9 – Геохимические ряды элементов (по коэффициенту концентрации, фон Средний Васюган по Шатилову 2002, с изм. Язикова, 2006)

Завод	КК
Омский нефтеперерабатывающий завод	La _{123,6} - U _{45,3} - As _{37,3} - Yb _{26,5} - Ta ₂₂ - Tb _{21,3} - Sm _{18,9} - Ce _{18,5} - Ba _{14,1} - Lu _{9,8} - Na ₉ - Sr _{7,4} - Th ₆ - Hf _{5,4} - Zn _{4,9} - Nd=Cr _{4,5} - Br _{4,1} - Fe=Sb ₃ - Co=Sc _{2,8} - Hg _{2,3} - Au _{2,1} - Ca _{1,9} - Cs _{1,7} - Eu _{1,6} - Rb _{1,3}
Ачинский нефтеперерабатывающий завод	As=Ca ₁₆ - Na ₁₁ - U _{11,8} - Sr ₅ - Tb=Yb _{4,7} - La _{4,4} - Sm _{4,2} - Ba ₄ - Ta _{3,7} - Ce _{2,8} - Lu _{2,6} - Br ₂ - Au _{1,8} - Fe=Zn _{1,5} - Co=Hg _{1,2} - Nd=Th=Sb=Cr=Rb=Sc _{0,7} - Hf=Cs=Eu _{0,5}
Павлодарский нефтехимический завод	As ₂₀ - Cr _{20,6} - Yb ₁₅ - Ba ₁₃ - U ₁₂ - Tb ₁₀ - Sm=La ₉ - Ta _{7,5} - Na=Lu=Ce _{5,6} - Hg _{4,4} - Sr _{2,8} - Zn _{2,6} - Sc=Br=Hf=Th ₂ - Ca=Co-Nd _{1,7} - Fe _{1,4} - Eu _{1,2} - Rb=Sb=Cs _{0,8} - Au _{0,4}
Томскнефтехим	U _{15,8} - As _{8,6} - Yb=Ta ₇ - La=Tb ₆ - Sm _{5,7} - Ba _{4,3} - Ce _{4,1} - Au _{3,9} - Lu _{2,8} - Hg=Sr=Na=Th ₂ - Hf=Br=Ca _{1,5} - Nd=Zn _{1,2} - Cr ₂ =Co=Sb ₁ - Fe _{0,8} - Sc _{0,7} - Cs=Eu=Rb _{0,5}

Однако показатель коэффициента превышения выпадений над фоном считается информативнее, так как он учитывает не только состав пыли в данной пробе, но и пылевую нагрузку в данном пункте отбора (рисунок 4.4).

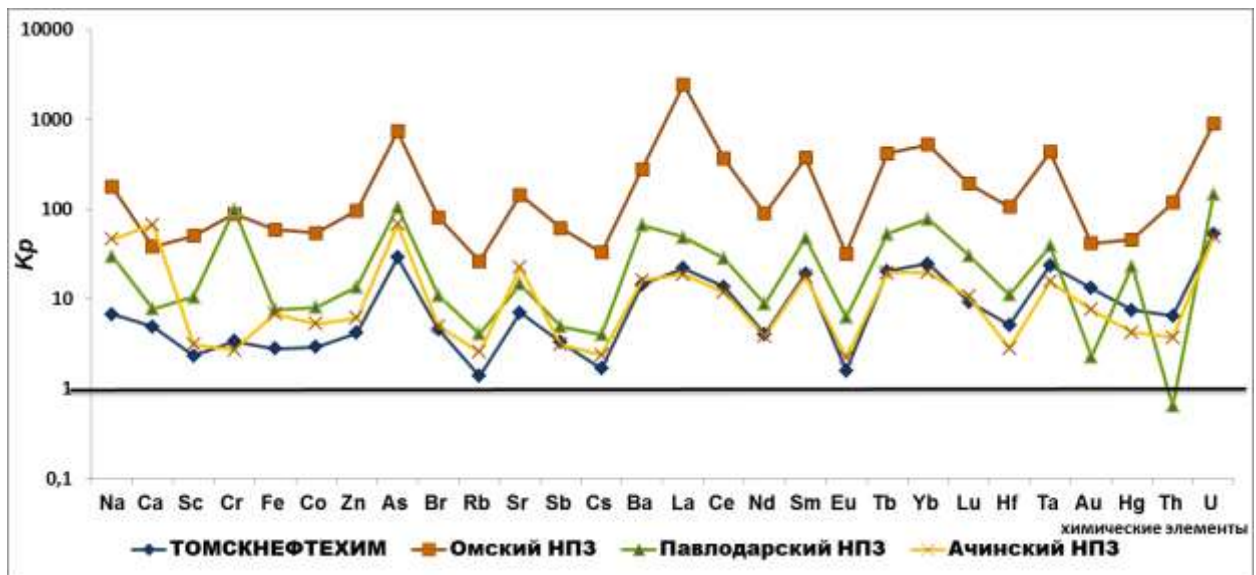


Рисунок 4.4 – Коэффициенты превышения выпадений химических элементов над фоном на снежный покров в окрестностях Омского, Ачинского, Павлодарского НПЗ и Томскнефтехима

Таким образом, особенности элементного состава твердой фазы снега в районах расположения всех исследуемых нефтеперерабатывающих заводов проявляется в повышенных концентрациях Na, As, Br, Sr, Ba, La, Ce, Sm, Tb, Yb, Lu, Ta относительно регионального фона.

Очевидно, что значения коэффициентов превышения выпадений химических элементов над фоном на снежный покров вблизи Омского НПЗ значительно выше фоновых, и гораздо выше значений из окрестностей остальных трех изучаемых заводов. Это может объясняться тем, что на данную территорию выпадает большее количество пыли, а также сложной промышленной обстановкой в районе расположения Омского НПЗ.

На всех исследуемых территориях высокие значения коэффициентов превышения выпадений химических элементов над фоном на снежный покров зафиксированы: As, Br, Sr, Sb, Ba, La, Ce, Sm, Tb, Yb, Lu, Hg, U.

Среднесуточный приток элементов на каждый исследуемый район (таблица 4.10) показывает среднее количество выпавшего элемента за сутки вместе с пылью.

Таблица 4.10 - Среднесуточное выпадение химических элементов из атмосферы на территорию исследуемых районов, (мг/км²*сут)

Элемент	Исследуемые районы				Фон*
	Омский НПЗ	Ачинский НПЗ	Павлодарский НПЗ	Томск-нефтехим	
Na	8262100	601421	11740234	717491	115347
Ca	973001	4769264	1653051	284621	57020
Sc	1110	189	1955	116	50

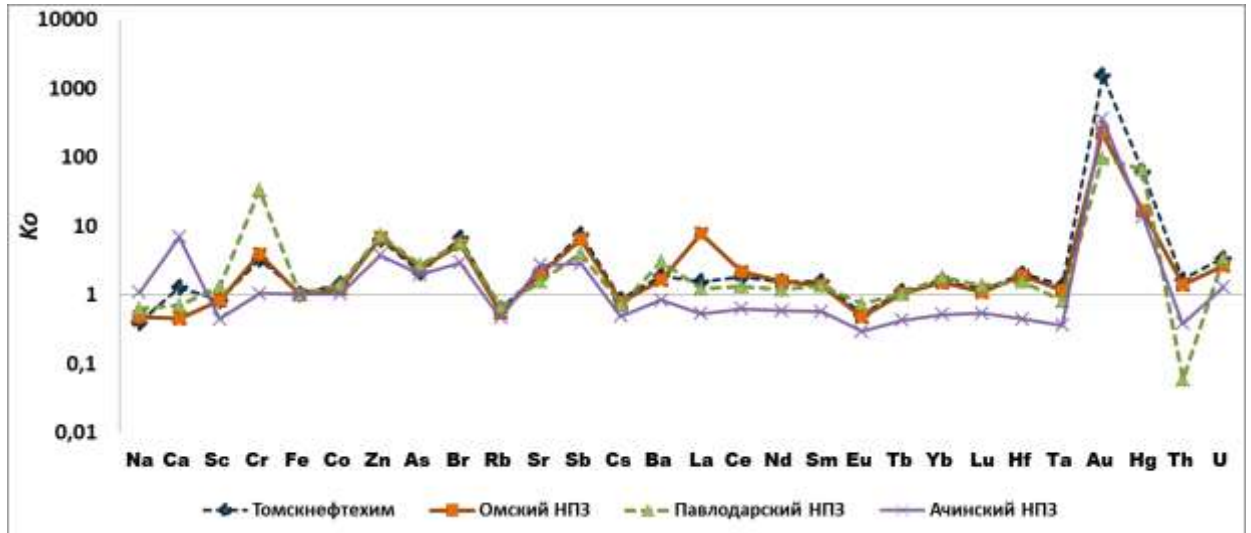
окончание таблицы 4.10

Cr	30430	2566	281103	2598	770
Fe	3441023	1096184	3683512	365351	131613
Co	1747	467	2171	210	72,1
Zn	42543	7524	50382,	4156,	993
As	1141	294	1366	101	3,5
Br	736	125	829	93,4	20,3
Rb	4524	1211	5902	534	385
Sr	45123	19402	38309	4941	700
Sb	442	61,3	297	53,2	16,1
Cs	359	71,7	364	41,1	24,5
Ba	86707	14003	174018	10202	700
La	21212	451	3583,	431	19,6
Ce	11697	1049	7617	986	72,1
Nd	3808	454	3143	392	96
Sm	660	87	708	76,8	4
Eu	109	21,3	180	12,3	7,7
Tb	78,3	10,1	82,9	8,6	0,4
Yb	324	34,3	404,	34,9	1,4
Lu	44,9	6,9	59,5	4,9	0,5
Hf	723	53,4	639	78,7	15,4
Ta	134	13,5	102	16,6	0,7
Au	28,6	14,3	13,1	20,4	1,5
Hg	11,4	2,9	48,4	4,2	0,6
Th	1066	92,8	48,4	131,6	20,3
U	555	85,4	760	74,1	1,4

*фон –Средний Васюган по Шатилову 2002, с изм. Язикова, 2006

Сравнительный анализ значений среднесуточного притока элементов на снежный покров на исследуемых территориях показал, что для района Омского НПЗ характерен высокий приток всех рассматриваемых элементов, важно отметить высокий приток La. Район Ачинского НПЗ характеризуется большим притоком за сутки таких элементов, как: Na, Ca, As, Sr, Ba, редкоземельных элементов (La, Ce, Sm, Tb, Yb) и U. В районе исследования Павлодарского НПЗ зафиксирован высокий приток Na, Cr, Ba, La, Sm, Tb, Yb, Ta, Hg и U в среднем за сутки. В районе исследования Томскнефтехима установлен высокий приток As, Ba, La, Ce, Sm, Tb, Yb и U.

Твердая фаза снежного покрова из окрестностей исследуемых предприятий обогащена большинством химических элементов из рассматриваемого спектра относительно элементов в верхней части континентальной земной коры (рисунок 4.5) и относительно элементов в почвах (рисунок 4.6).



Примечание: (репер Fe, согласно работе (Касимов Н.С., Кларки-,2015) для оценки загрязнения компонентов ландшафтов в качестве кларков использовано Br по К.Х. Ведеполю; Au по Р.Л. Руднику и Гао; Hg, Cr, As, Sb и остальные по Григорьеву. (Григорьев, 2009; R.L. Rudnick, S. Gao, 2003; К.Н. Wedepohl, 1995)).

Рисунок 4.5 – Коэффициенты (факторы) обогащения химическими элементами твердой фазы снега в окрестностях Омского, Ачинского, Павлодарского НПЗ и Томскнефтехим относительно кларков земной коры

Результаты расчета средних значений факторов обогащения (коэффициентов) для твердой фазы снега в окрестностях каждого из рассматриваемых нефтеперерабатывающих заводов позволили установить, что пробы наиболее обогащены Са (в районе Ачинского НПЗ), Cr (в районе Павлодарского НПЗ), La (в районе Омского НПЗ), а Zn, As, Br, Sb, Au, Hg на всех исследуемых территориях, прилегающих к НПЗ.

Элементы, имеющие $K_0 > 10$, указывают на обогащение ими проб твердой фазы снега. Данные результаты могут свидетельствовать о дополнительном антропогенном источнике поступления элементов с $K_0 > 10$.

Между коэффициентами (факторами) обогащения химических элементов, пронормированных как к кларкам земной коры (по Григорьеву, 2009) так и почвам, отобранных в этих же пунктах отбора проб, не выявлено особых отличий по элементам.

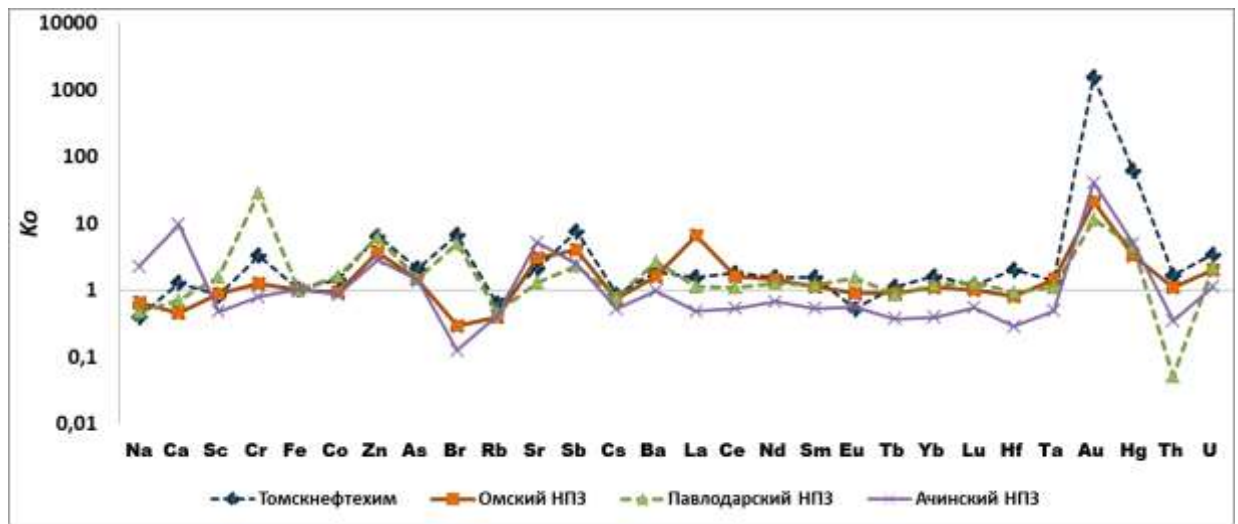


Рисунок 4.6 – Коэффициенты (факторы) обогащения химическими элементами твердой фазы снега в окрестностях Омского, Ачинского, Павлодарского НПЗ и Томскнефтехим относительно элементов в почвах и почвогрунтах

Особое внимание привлекает высокие значения редкоземельных элементов (La, Ce и др.) (рисунок 4.7), аномальное соотношение La/Ce (среднее =1,8) относительно природного (фоновое - 0,4), La/Nd – 5,8, (фоновое – 0,2) и повышенное La/Sm – 32 (при фоновом – 5).

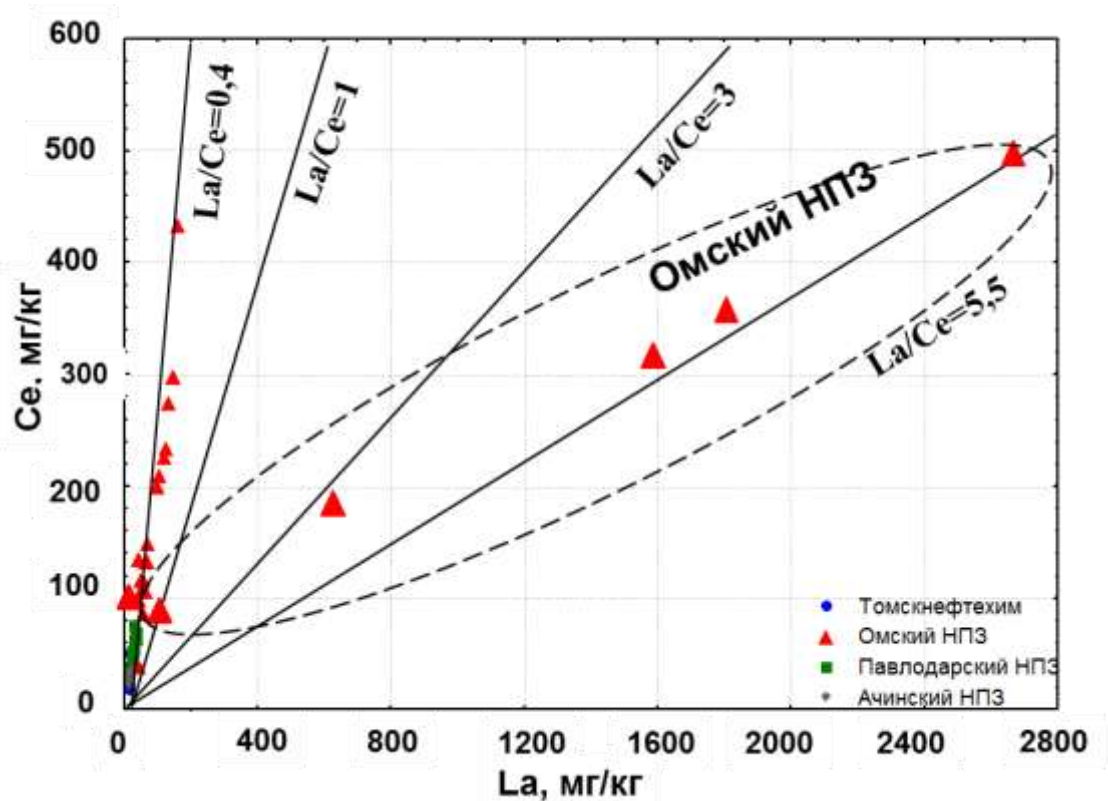


Рисунок 4.7 – Диаграмма рассеяния La-Ce в твердой фазе снега в окрестности Омского, Ачинского, Павлодарского НПЗ и Томскнефтехим

Каталитический крекинг является ключевым процессом, позволяющим вместе с углублением переработки нефти получать высокооктановый компонент товарных бензинов и сырье для нефтехимии (Доронин и др., 2014). На предприятиях нефтепереработки серьезную проблему представляет отработанный катализатор крекинга углеводородов нефти. Это отход четвертого класса опасности, который складывается в отвале производственных отходов, оказывая отрицательное воздействие на атмосферный воздух, почву и подземные воды (Козловская и др., 2011).

В катализаторах крекинга серии ЛЮКС и биеоолитных, разработанных совместно Институтом проблем переработки углеводородов СО РАН и «Газпромнефть-Омский нефтеперерабатывающий завод (ОНПЗ)», цеолит обогащают редкоземельными элементами (La, Ce, Pr, Nd), и содержание их оксидов в цеолите может достигать 10-11 % масс. (Доронин и др., 2007; Глазов и др., 2012). На сегодняшний день Омский нефтеперерабатывающий завод (ОНПЗ) является единственным предприятием в стране, выпускающий катализатор крекинга. Производство катализаторов располагается на территории нефтеперерабатывающего завода, обеспечивая на нём процесс каталитического крекинга катализаторами собственного производства.

Полученные результаты показывают очевидное нарушение природного (фонового или кларкового) соотношения La/Ce (среднее значение - 1,8) (рисунок 4.8), (La/Nd (5,6) и завышенного La/Sm (31,5), что говорит о техногенном поступлении лантана.

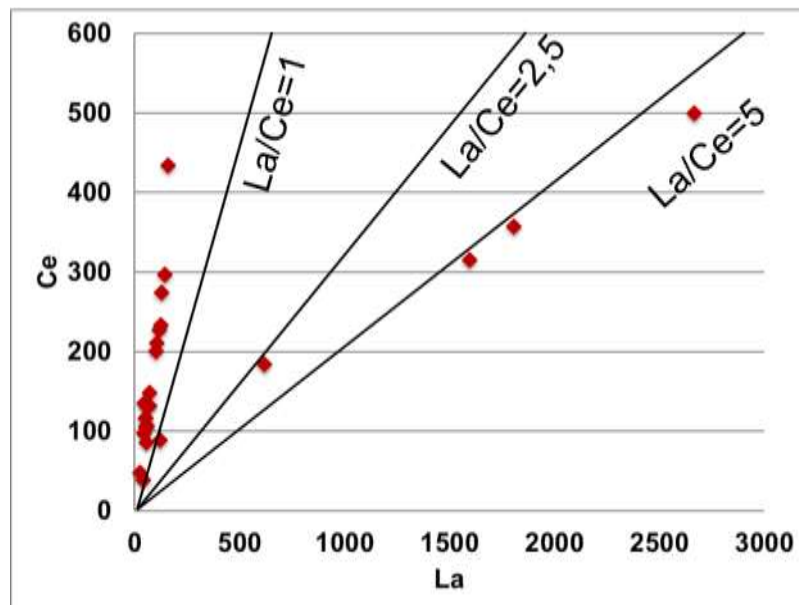


Рисунок 4.8 – Диаграмма рассеяния La-Ce в твердой фазе снега в окрестностях Омского, НПЗ

Аномальные пропорции La/Ce в твердой фазе снега наблюдаются по северо-восточному вектору пунктов опробования снега, расположенных по «розе ветров»: четыре точки на

расстоянии до 5 км от границ предприятия, и на расстоянии около 500 м в юго-восточном направлении от границ Омского НПЗ.

Ранее Литау В.В. в 2016 году в рамках площадной съемки снегового покрова по городу Омску, охватила небольшой участок северо-западного промышленного узла (6-7 точек), где были выявлены повышенные содержания лантана в нескольких пробах твердой фазы снега, относительно фона. Исследования в настоящей работе подтвердили факт постоянного источника поступления редкоземельных элементов в атмосферу (затем на снежный покров) в окрестностях Омского нефтеперерабатывающего завода.

Также был проведен кластерный анализ, задача которого сводится к разбиению множества химических элементов на группы, в которые объединяются элементы с наивысшими значениями меры сходства (парных коэффициентов корреляции Пирсона r).

Дендрограммы корреляционной матрицы содержания химических элементов изображены на рисунках 4.9 – 4.12.

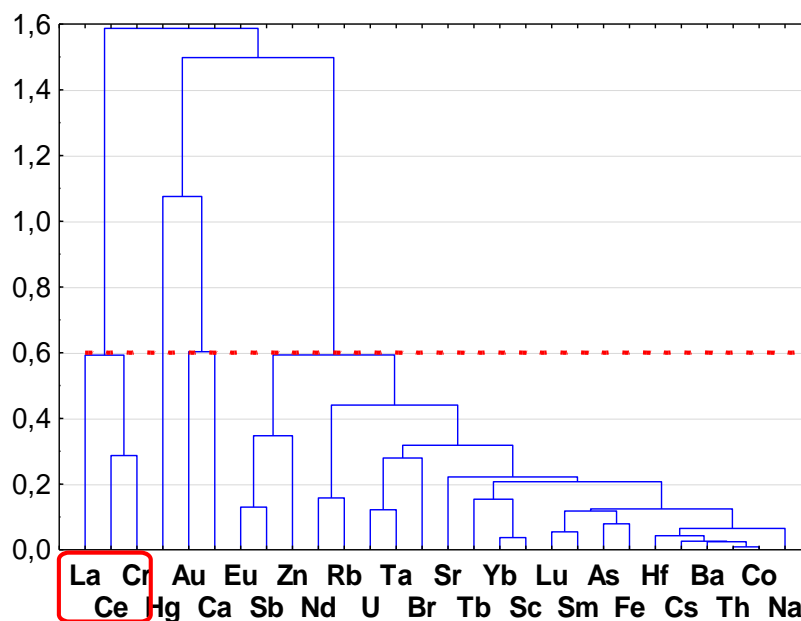


Рисунок 4.9 – Дендрограмма корреляционной матрицы геохимического спектра микроэлементов по методу ИНАА ($N=24$; $1-r_{0,05}=0,6$) твердой фазы снега в окрестности Омского нефтеперерабатывающего завода

Значимые ассоциации элементов: La-[Ce-Cr]; Eu-Sb-Zn; Nd-Rb; U-Ta-Br; Sr-Tb-[Yb-Sc]-[Lu-Sm]-[As-Fe]; Hf-Cs-Ba-[Th-Co]-Na. В квадратных скобках указаны более сильные связи между элементами внутри выделенной ассоциации.

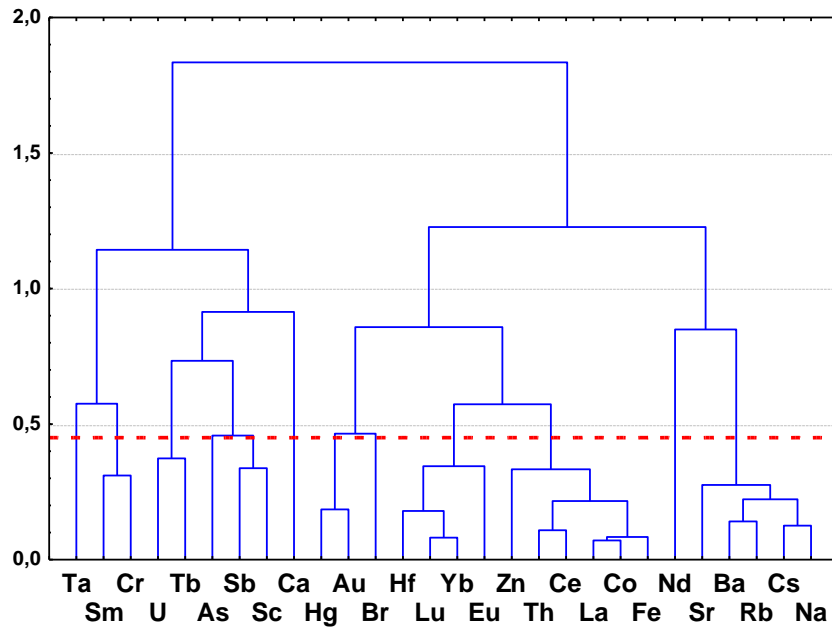


Рисунок 4.10 – Дендрограмма корреляционной матрицы геохимического спектра микроэлементов по методу ИНАА ($N=20$; $1-\alpha_{0,05}=0,45$) твердой фазы снега в окрестности Ачинского нефтеперерабатывающего завода

Значимые ассоциации элементов: Sm-Cr; U-Tb; As-Sb-Sc; Hg-Au; Hf-[Lu-Yb]-Eu; Zn-Th-Ce-[La-Co-Fe]; Sr-[Ba-Rb]-Cs-Na. В квадратных скобках указаны более сильные связи между элементами внутри выделенной ассоциации.

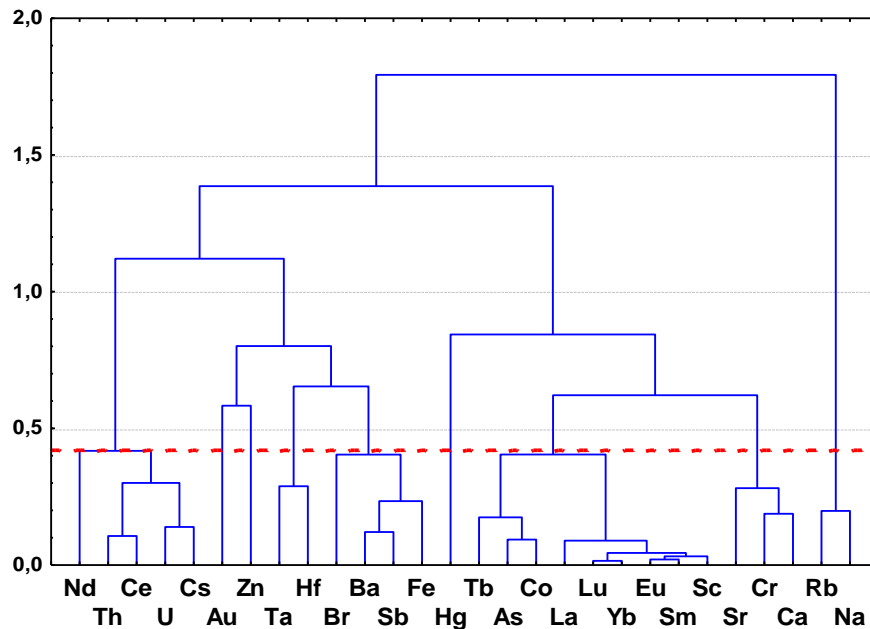


Рисунок 4.11 – Дендрограмма корреляционной матрицы геохимического спектра микроэлементов по методу ИНАА ($N=12$; $1-\alpha_{0,05}=0,42$) твердой фазы снега в окрестности Павлодарского нефтеперерабатывающего завода

Значимые ассоциации элементов: Th-Ce-U-Cs; Ta-Hf; Br-[Ba-Sb]-Fe, Tb-[As-Co]; Lu-Yb-Eu-Sm-Sc-La; Sr-Cr-Ca; Rb-Na.

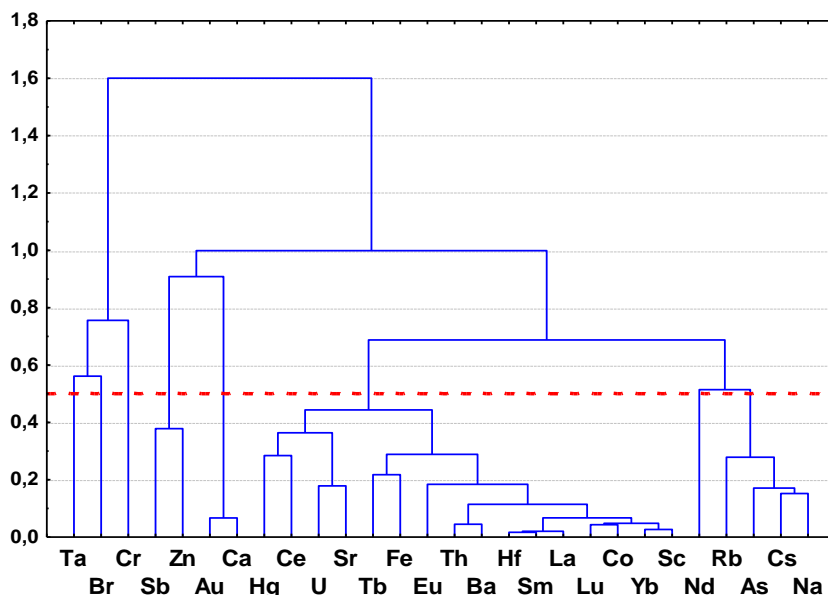


Рисунок 4.12 – Дендрограмма корреляционной матрицы геохимического спектра микроэлементов по методу ИНАА ($N=16$; $1-r_{0,05}=0,51$) твердой фазы снега в окрестности ТомскНефтехима

Значимые ассоциации элементов: Au-Ca; Sb-Zn; Hg-Ce-U-Sr; Tb-Fe; Th-Ba-Hf-Sm-La-Lu-Co-Yb-Sc-Eu; Rb-As-Cs-Na.

Из рисунка 4.9 видно, что выделяется ассоциация элементов La-Ce-Cr в твердой фазе снега в районе Омского НПЗ, имеющая значимую связь и не связана с другими элементами. Так как формирование высоких концентраций лантана в снежном покрове в окрестностях Омского НПЗ обусловлено производством катализатора и дополнительно выходом его частиц в процессе каталитического крекинга, вероятно элемент Cr может поступать вместе с La и Ce в процессе каталитических операций. Кроме того, факторный анализ химических элементов твердой фазы снега в районе Омского НПЗ выявил, что определенный фактор или источник, условно «каталитический» фактор влияет на содержание только La, Ce и Cr (рисунок 4.13). Этот фактор (3 фактор) отвечает за 12,2 % дисперсии содержания химических элементов La, Ce и Cr, выделяемых нами в качестве «маркеров» катализаторного производства (La, Ce), в составе которых присутствуют оксиды редкоземельных элементов, и процессов каталитического крекинга. Круговые диаграммы факторных нагрузок химических элементов в твердой фазе снега в окрестностях Омского НПЗ, графически отражают присутствие и влияние выше описанного фактора (рисунок 4.13).

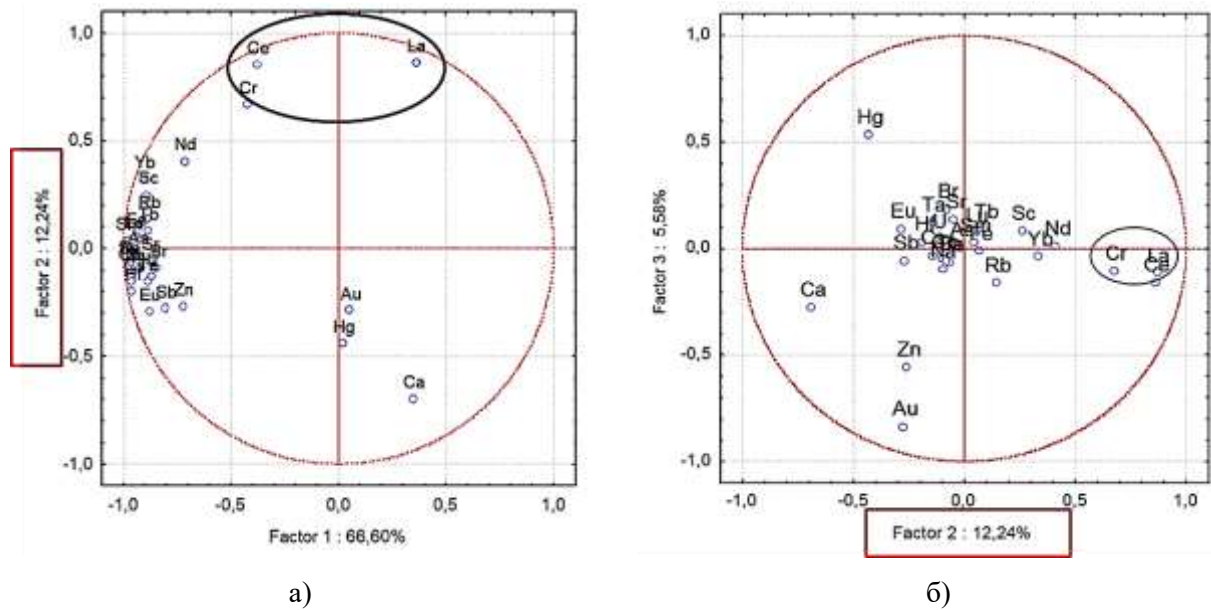


Рисунок 4.13 – Круговые диаграммы факторных нагрузок химических элементов в твердой фазе снега в окрестностях Омского НПЗ: а) фактор 1 и фактор 2, б) фактор 2 и фактор 3

Выявленные особенности кластерного и факторного анализов химических элементов твердой фазы снега говорят о связи элементов La-Ce-Cr, и указывает на один источник их поступления в окружающую среду. Таким образом, из рисунка 4.14 наблюдается некоторая зависимость содержания La-Ce-Cr в пробах твердой фазы снега в окрестности Омского НПЗ (рисунок 4.14).

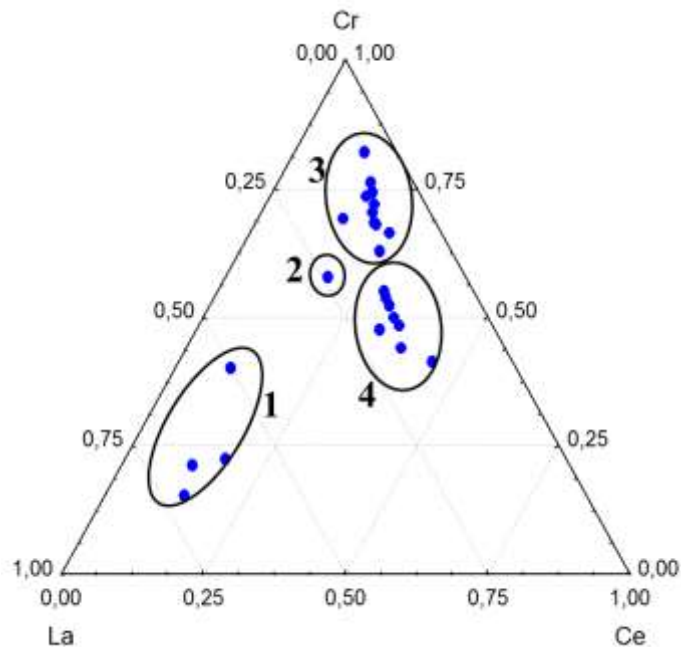


Рисунок 4.14 – Тройная диаграмма соотношения массовых содержаний La, Ce, Cr в твердой фазе снега в окрестностях Омского НПЗ (1- «северо-восточный вектор», 2 – «юго-восток» (6 км), 3 – «северный вектор», 4 – «южный вектор»)

Из диаграммы видно, что 1 группа проб отмечается повышенным содержанием La, при незначительном содержании Ce, однако отмечено повышение содержания Cr. В точке 2 заметно уменьшения содержания La при повышении содержания Ce и Cr. Группа 3 отличается повышенным содержанием хрома при незначительном содержании La. В 4 группе примерно равное содержание La, Ce и Cr. Первая группа точек геохимически отражает их расположение по «розе ветров» в северо-восточном направлении от границ завода.

На заводах по переработке нефти часто используют флюидный каталитический крекинг (FCC или в псевдосжиженном слое), в том числе Омский НПЗ. Является ключевым процессом на нефтеперерабатывающих заводах, которые превращают фракции тяжелой нефти в продукты с более высоким. Этот процесс начинается с впрыскивания предварительно нагретого углеводородного сырья (например, газойля) в основание реактора с восходящим потоком, где он испаряется и в течение нескольких секунд контактирует с горячими частицами катализатора FCC.

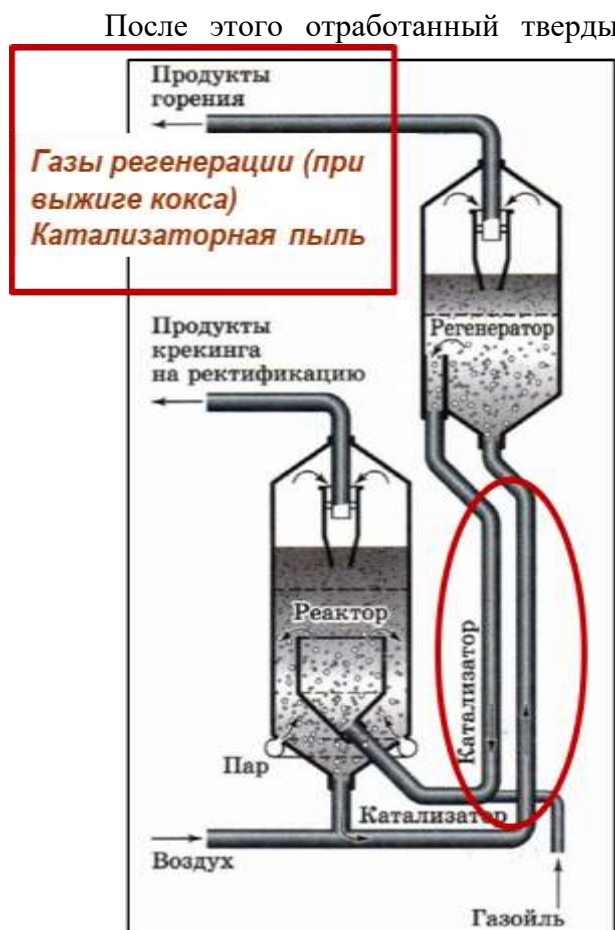


Рисунок 4. 15 - Установка каталитического крекинга в «кипящем слое» (схема взята из учебника (Габриелян, 2014), и может отличаться от установок на изучаемых заводах

Выявленные нами особенности содержания редкоземельных элементов в твердой фазе снега в окрестностях Омского нефтеперерабатывающего завода аналогичны некоторым результатам подобных исследований.

В г.Хьюстоне, штате Техас (США) и штате Иллинойс расположены нефтеперерабатывающие заводы, которые используют в своем технологическом цикле, а именно каталитическом крекинге, цеолитные катализаторы, обогащенные редкоземельными элементами (Bozlakeg et al., 2013; Kulkarni et al., 2007; Du L. et al., 2015). В исследованном составе твердых частиц, собранных рядом с устанвкой в окрестностях завода, были обнаружены пропорции $La/Ce > 4$. Исследования, проводимые в Испании (Moreno et al., 2008) показывают, что увеличение лантана и пропорций La/Ce , La/Sm происходит к району расположения крупного нефтехимического комплекса. В Турции (Odabasi et al., 2016) изученный состав игл сосны и почв отражает высокие концентрации La , Ce , Pr , Nd , Sm , Gd , Dy , Er , Yb на территории, расположенной близко к нефтеперерабатывающему комплексу. Канадские (Celo et al., 2012) исследования о распределении лантаноидов в воздухе подтверждают предыдущие сообщения о том, что схемы распределения лантаноидов в воздухе ($< 2,5$ мкм) являются надежными индикаторами выбросов, связанных с нефтеперерабатывающей промышленностью. Еще в 1985 году авторы (Olmez, Gordon, 1985) обратил внимание на то, что концентрация редкоземельных элементов на мелкозернистых частицах (диаметром менее $2,5$ мкм) искажается от содержаний их в земной коре в районах, подверженных выбросам от нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих заводов (отношение La к Sm превшало до 20 раз) и предположили, что такой характер распределения может быть связан с использованием цеолитных катализаторов (обогащенных редкоземельными элементами), а коэффициенты концентарций редкоземельных элементов, могут служить для дальнего отслеживания выбросов объектов переработки нефти.

Перечисленные выше факты и анализ литературы позволяет утверждать мнение о том, что фактором формирования выявленных нами повышенных концентраций редкоземельных элементов (La , Ce , Sm , Tb , Yb , Lu) в твердой фазе снега из окрестностей нефтеперерабатывающих заводов может служить процесс каталитического крекинга с использованием катализаторов, обогащенных редкоземельными элементами. А имеющееся производство таких катализаторов на Омском нефтеперерабатывающем заводе дополнительно может вносить вклад в высокие концентрации редкоземельных элементов, учитывая, что мощности по его производству имеют тенденцию увеличения.

Выделяемые нами Na , As , Br , Sr , Ba , La , Ce , Sm , Tb , Yb , Lu , Ta в твердой фазе снега, характерные для всех исследуемых нефтеперерабатывающих заводов и выделенные элементы по факторам обогащения могут попадать в астмосферу, а затем оседать на снежный покров от самих объектов нефтепереработки и дополнительно от некоторых крупных мощных промышленных предприятий, выбросы которых в какой-то мере могут влиять на состав атмосферных твердых частиц в исследуемых промышленных районах.

Высокие концентрации Cr в твердой фазе снега в окрестностях Павлодарского НПЗ могут быть обусловлены дополнительным переносом выбросов крупного ферросплавного завода (г.Аксу), расположенного в 30 км от г. Павлодара в силу аэродинамических потоков вдоль реки Иртыш. Аксуский ферросплавный завод является ведущим металлургическим предприятием в мире по производству хромистых, кремнистых и марганцевых сплавов. В то же время, следует отметить, что в нефтехимической отрасли часто используют алюмохромовые катализаторы (Липович, 1985), содержащие шестивалентный хром в форме Cr (VI), что также может быть источником его поступления. Также о существующей проблеме хром-содержащих отходов в нефтехимической отрасли говорится в работе (Егорова и др., 2014).

Поступление элемента Br вероятно связано с сжиганием попутного газа на факельных установках нефтеперерабатывающих заводов. Бром-сурьмяная специфика в районе нефтехимической промышленности г.Томска была выявлена по данным изучения твердого осадка снега в 2001 г. (Шатилов, 2002). Повышенные концентрации As вероятнее всего связаны с факельным сжиганием нефтепродуктов (Кирюшин и др., 2013). Также мышьяково-содовый способ могут использовать для очистки горячих газов от сероводорода с каталитической регенерацией поглотительного раствора (Лагутин, 2005), что может являться дополнительным источником поступления As от НПЗ.

В столь высокие содержания Са в твердой фазе снега в окрестности Ачинского нефтеперерабатывающего завода, вероятно, вносит вклад производство стройиндустрии в г. Ачинске и производство глинозема путем спекания известняка и нефелиновых руд в трубчатых печах (Лепезин, 2010). Нефелиновый концентрат, использующийся на Ачинском глиноземном комбинате (АГК) имеет в составе СаО (Производство глинозема..., 2016). Также на АГК производится, кальцинированная сода. АГК расположен в южной части города, на расстоянии 25 км от нефтеперерабатывающего завода. В работе (Дворецкая, 2006; 2007) отражено, что возможным источником поступления Са могут быть предприятия стройиндустрии.

Установленные повышенные концентрации некоторых химических элементов относительно фона в твердой фазе снега из окрестностей исследуемых нефтеперерабатывающих заводов, а именно Cr, Zn, As, Sb находят подобное отражение и в результатах аналогичных зарубежных исследованиях. В Испании вблизи нефтеперерабатывающего комплекса Сан-Роке выявлены высокие содержания Zn, As, Cr, La и Sb в выбросах дымовых газов (de la Campa et al. 2011). В Италии в пробах сосновой хвои и дорожной пыли зафиксированы повышенный уровень концентрации As, Mo, Ni, S, Se, V и Zn вблизи нефтехимического производства (Bosco et al., 2005).

Суммарный показатель загрязнения (СПЗ, Zc) и суммарный показатель нагрузки (СПН, Zp) определяют общую геохимическую нагрузку. СПЗ учитывает содержание химических

элементов в обогащенной ими твердой фазе снега, а СПН показывает интенсивность потока загрязнителями в единицу времени на единицу площади (определяет, мощность и положение источников выбросов, преобладающих ветров).

Общая геохимическая нагрузка определяет высокую степень загрязнения и опасную экологическую ситуацию в районе расположения Омского НПЗ. В районах расположения Ачинского, Павлодарского заводов и Томскнефтехима зафиксирована слабое загрязнение и неопасная экологическая ситуация.

Таблица 4.11 – Уровни загрязнения и экологической опасности в районах исследуемых предприятий (по Z_c и Z_p)

Район исследуемого завода	(Z_c)	Уровень загрязнения и экологической опасности	(Z_p)	Уровень загрязнения и экологической опасности
Омский НПЗ	324	Очень высокий, очень опасный	7991	Очень высокий, очень опасный
Ачинский НПЗ	81	Средний, опасный	419	Низкий, неопасный
Павлодарский НПЗ	130	Высокая, высоко опасная	884	Низкий, неопасный
Томскнефтехим	67	Средний, опасный	285	Низкий, неопасный

(По Касимову, 2012 и метод.рекомендациям, 2006)

4.2.1 Токсичные элементы в составе твердой фазы снега на исследуемых территориях. В главе 1 уже говорилось о том, что в основном при выявлении выбросов нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий большое внимание независимыми исследователями уделяется изучению содержания полиароматических углеводородов, органических соединений, нефтепродуктов в почвах, воздухе и снеговом покрове. И совершенно мало данных о сопутствующих микроэлементах, в частности токсичных, содержащихся в природных средах, хотя, за рубежом проводят подобные исследования.

При этом известен факт того, что при сжигании газа и углеводородных сбросов на факелах НПЗ выделяются твердые частицы, содержащие различные микроэлементы, в том числе и токсичные. Поэтому отдельно рассмотрели группу токсичных элементов в составе проб твердой фазы снежного покрова в окрестностях исследуемых заводов, особенности их концентрирования (таблица 4.12).

Таблица 4.12 - Содержание токсичных элементов в составе твердой фазы проб снежного покрова в районах исследуемых предприятий

Элемент	Омский НПЗ	Ачинский НПЗ	Павлодарский НПЗ	Томскнефтехим ¹
Элементы первого класса токсичности				
Pb	85,04±0,15	87,7±12,6	48,43±5,78	70,11±5,80
	5	5,2	2,8	4,12
Hg*	0,17±0,02	0,1±0,02	0,60±0,16	0,33±0,04
	2,6	1,5	9,3	5,2
Cd	0,60±0,11	3,02±0,4	0,70±0,09	1,11±0,07
	0,9	4,7	1,1	1,7
Se	2,65±0,15	2,9±0,9	5,87±1,2	7,5±1,5
	17,7	19,4	39	50
As*	19,81±4,10	8,61±0,45	12,2±0,46	8,28±0,40
	3,5	1,7	2,2	1,5
Zn*	732±158	248,6±28	577±161	155±10,1
	9,8	3,3	7,7	2,1
Элементы 2 класса токсичности				
Sb*	7,62±1,81	2,71±0,46	2,69±0,35	2,28±0,20
	9,4	3,3	3,3	2,8
Mo	3,78±0,51	3,55±0,29	3,56±0,68	2,74±0,28
	3,4	3,2	3,2	2,5
Cu*	67,40±8,35	47,94±4,14	162,1±55	73,65±6,92
	1,7	1,2	4,2	1,9
Co*	9,9±0,94	17,26±0,67	9,54±0,74	15,46±0,91
	0,6	1	0,6	0,9
Ni	12,63±3,38	34,7±11,6	14,56±3,07	45,62±6,38
	0,3	0,7	0,3	0,9
Cr*	642±119	79,33±6,16	2866±387	107,45±5,65
	7	0,8	31	1,2

окончание таблицы 4.12

Элементы 3 класса токсичности				
W	3,48±0,66	2,22±0,19	7,3±2,31	5,70±0,75
	1,7	1,1	3,6	2,8
Ba	1304±241	410,3±33,7	1555±260	965,14±29,99
	2,6	0,8	3,1	1,9
Sr*	563±118	546±43,2	360,9±58,1	240,61±44,27
	2,1	2,3	1,3	0,9
Mn	454,3±42	881±66	608,5±56,7	781,11±38,96
	0,6	1,2	0,8	1
V	100±9,5	103±7,6	95±11	51,64±4,78
	0,8	0,6	0,8	0,4
Sc*	17,95±1,9	5,31±0,19	15,79±1,96	10,89±0,43
	2,6	0,7	2,3	1,6
V/Ni	8	3	6,7	1,1

*Примечание: по данным масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), * - по данным ИНАА; ± - станд.ошибка; 1 – по данным Таловской А.В. и Филимоненко Е.А. (2013; 2015 г.); в знаменателе КК (Кларк концентрации по отношению к кларкам элементов по Н.А. Григорьеву, 2009)*

Известно, что в составе нефтей обнаружены в различных концентрациях наличие широкого спектра химических элементов (различные токсичные, редкие и редкоземельные металлы) (Яценко, 2012). Одними из первых металлов, обнаруженными в нефти являются ванадий и никель, это может быть связано с их наибольшей распространенностью в нефтях по сравнению с другими металлами (Шпирт и др., 2010). В публикациях других авторов (Маракушев и др., 2008) также обсуждается металлоносность нефтей, при этом указывают, что в нефти доминируют ванадий, никель и цинк, по преобладанию которых разделяют геохимические типы нефтей.

Микроэлементы в нефтях характеризуются спецификой распределения: основная часть редких и рассеянных элементов связана с тяжелыми асфальтово-смолистыми компонентами, тогда как Fe, Cu, Pb, Br, Au присутствуют в углеводородных масляных фракциях (Маслов и др. 2015). Главные из них представлены тремя классами соединений - углеводородными, серосодержащими и металлокомплексами. В их числе: группы углеводородов, H₂S, SO₂, S, меркаптаны, Hg, As, V, Ni, U, Pb, Cd, Cr, Zn, Mo, Co и Cu (Якуцени, 2005). Кроме того, выделяют

отдельно токсичные элементы, присутствующие в нефтях: V, Co, Ni, Cr, Mn, Cu, Zn, As, Se, Ta, F, Be, Cd, Hg, Pb, Sb, Sn, Tl, In, Mo. Нефти или битумы, в процессе добычи и переработки при воздействии высокой температуры, концентрируют эти элементы в тяжелых остаточных фракциях нефти, создавая опасный для утилизации продукт - мазуты, гудроны с концентрациями этих элементов (Якуцени, 2005).

Автор этой книги (Якуцени, 2005) упоминает о том, что помимо элементов ванадия и никеля в нефтях Среднеобской нефтегазоносной области выявлены также и многие другие микрокомпоненты: Zn, Cu, Co, Mo, Cr, As, Hg и другие. Корродирующие свойства ванадия и никеля, в особенности ванадия и его соединений наносят большой ущерб нефтеперерабатывающему оборудованию и нефтесжигающим установкам, выводят из строя катализаторы переработки нефти. При этом образуются неорганические соединения ванадия (ванадаты натрия), являющимися одной из главных причин интенсивного золотого заноса и коррозии высокотемпературных поверхностей. При использовании мазута в топках котельных установок практически весь ванадий в виде соединений (напрмер, оксидов), обладающих сильным токсическим действием, может рассеиваться на обширной территории (Новые нефти..., 1984). Известно, что, например, только за один цикл работы котла ТЭЦ количество V_2O_5 , введенного с мазутом, составляет 19 тыс. тонн.

По кларкам концентрации микроэлементы по классам токсичности образует убывающие ряды (таблица 4.13).

Таблица 4.13 – геохимические ряды микроэлементов (КК относительно кларков элементов по Григорьеву, 2009) по классам токсичности в районах исследуемых предприятий

Завод	Класс токсичности		
	1 класс (особо токсичные)	2 класс (токсичные)	3 класс (слабо токсичные)
Омский НПЗ	Se₁₉>Zn_{9,8}>Pb₅>As_{3,5}> Hg_{2,6}>Cd_{0,9}	Sb_{9,4}>Cr₇>Mo_{3,4}>Cu 0,7> Co _{0,6} >Ni _{0,6}	Ba_{2,6}>Sc_{2,6}>Sr_{2,3}>W_{1,7}> V _{0,8} > Mn _{0,6} >
Ачинский НПЗ	Se₁₉>Pb_{5,2}>Cd_{4,7}>Zn_{3,3}>As_{1,7}> Hg _{1,5}	Sb_{3,3}=Mo_{3,3}>Co₁> Cr _{0,8} Ni _{0,7} >	Sr_{2,3}>Mn=W_{1,7}>Ba_{0,8}> >Sc _{0,7} >V _{0,6}
Павлодарски й НПЗ	Se₄₀>Hg_{9,3}>Zn_{7,7}>Pb₃>As_{2,2}> Cd _{1,1}	Cr₃₁>Cu_{4,2}>Sb= Mo_{3,2}>Co_{0,6}>Ni_{0,3}	W_{3,6}>Ba_{3,1}>Sc_{2,3}> Sr _{1,3} >Mn>=V _{0,8}
Томскнефтех им	Se₅₀>Hg_{5,2}>Pb_{4,1}>Zn_{2,1}>Cd_{1,7} >As _{1,5}	Sb_{2,8}>Mo_{2,5}>Cr_{2,1}> Cu_{1,9}>Co=Ni_{0,9}>	W_{2,8}>Ba_{1,9}>Sc_{1,6}>Mn₁> Sr _{0,9} >V _{0,4}

По результатам анализа наблюдается накопление одних и тех же токсичных элементов в окрестностях всех исследуемых НПЗ, а именно **Se, Zn, Pb, Cd, As, Sb, Co, Ba, Mn, W** (исключение: район Ачинского НПЗ). Однако, в окрестностях Омского НПЗ зафиксировано высокое содержание относительно кларков в земной коре дополнительно Cr, V, Pb, Mo, Zn и Se; Ачинского НПЗ – Ca, Pb, Cd, Zn; Павлодарского НПЗ – Hg, Cr, Mo; Томскнефтехима – Hg, Ni.

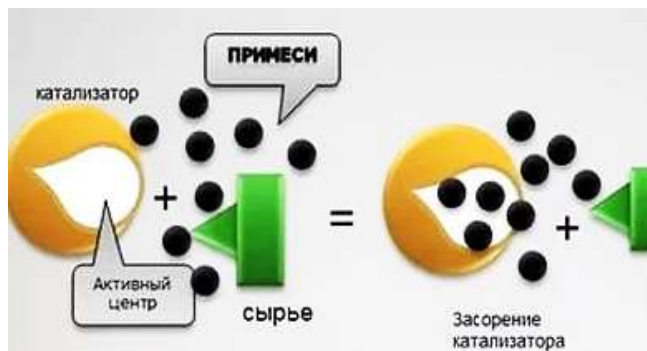


Рисунок 4.16 – Путь «отравления» катализаторов

В процессах каталитического крекинга (FCC) нежелательные загрязняющие металлы сырья, включая V, Ni, Fe и другие при контакте с катализатором склонны осаждаться на катализаторе, уменьшая его активность, они взаимодействуют с катализатором, меняют основной путь реакции. (Etim et al., 2016). Помимо каталитического крекинга, на нефтеперерабатывающих предприятиях

осуществляются другие процессы в присутствии катализаторов, около 80 % процессов на таких заводах – каталитические (сероочистка, крекинг, гидроочистка, гидрокрекинг, риформинг, изомеризация) (Химия нефти..., 1995). Часто используют катализаторы Co-Mo-Ni или Co-Mo и множество других с нанесением переходных металлов на Al. Высокая каталитическая способность переходных металлов объясняется доступностью их d-орбиталей для образования связей с реагентами, но по той же самой причине они сильно подвержены отравлению некоторыми веществами (рисунок 4.16).

Одна из стратегий улучшения качества нефтепродуктов заключается в обработке более тяжелых сырых масел, и, следовательно, более загрязненное сырье приводит к более высокому осаждению переходных металлов, таких как железо (Fe), никель (Ni) и ванадий (V), на циркуляционном катализаторе FCC, который вызывает его непрерывный и необратимый ущерб (Souza et al., 2018).

Также, в процессе каталитического крекинга нежелательные загрязняющие металлы сырья, включая V, Ni, Fe и другие при контакте с катализатором склонны осаждаться на катализаторе, уменьшая его активность, они взаимодействуют с катализатором, меняют основной путь реакции (Etim et al., 2016), вероятно при протекании этих процессов, возможно некоторое высвобождение в атмосферу частичек, с содержанием металлов.

Кроме того, трубчатые печи для разогрева сырья и обеспечения энергией всех процессов на нефтеперерабатывающих заводах являются головными технологическими установками и основными источниками загрязнения воздуха (Катин, 2005; 2007). В них могут сжигать мазуты, нефтяные остатки, отработанные масла (Быстрицкий, 2014). А известно, что в значительных

количествах в мазуте содержатся асфальто-смолистые вещества, которые переходят в мазут из нефти при ее переработке, в которых концентрируется основная часть примесей нефти, а именно тяжелых металлов. Поэтому это и может быть причиной высоких содержаний некоторых элементов в твердой фазе снега на прилегающих территориях исследуемых нефтеперерабатывающих заводов. В состав золы могут входить также окислы кальция, магния, ванадия, железа и других элементов.

На различных нефтеперерабатывающих заводах в процессах, проводимых в жестких условиях, например, флексококсинге¹, нефтяной остаток сжигается до золы. В большинстве случаев зольная пыль выбрасывается в атмосферу, а в ней обнаруживаются токсичные элементы – V (IV), Ni (II) и As (As_2O_5) (Давыдова и др., 2004; Якуцени, 2005). Подобные исследования были проведены в районе нефтяной станции в Италии (Di Bella et al., 2018), где была изучена образовавшаяся зола, в которой выявлены различные химические элементы: V, Ni, Fe, Cr, As, Cu и другие.

Вывод: Геохимическая специфика элементного состава твердой фазы снега в районах всех исследуемых нефтеперерабатывающих заводов проявляется в повышенных концентрациях Na, As, Br, Sr, Ba, La, Ce, Sm, Tb, Yb, Lu, Ta относительно регионального фона. В окрестностях каждого из исследуемого завода проявляются отдельные элементы в повышенном содержании: Ачинского НПЗ – Ca, Омского и Павлодарского НПЗ – Cr, Zn, Br и Hg, а также повышенное V/Ni отношение в окрестностях всех исследуемых НПЗ. При этом, выявлено нарушенное La/Ce-отношение (1,8 при фоновом – 0,4), La/Nd и повышенное La/Sm отношения в твердой фазе снега в окрестности Омского завода отражают использование катализаторов в процессе переработки нефти и их производство на территории предприятия. Выявленные в повышенных концентрациях элементы относительно фона в окрестностях изучаемых заводов могут быть обусловлены различными процессами на нефтеперерабатывающих заводах, и дополнительно могут накапливаться за счет выбросов других предприятий, в зоне влияния которых находятся изучаемые заводы.

¹ Флексокинг (флексококсинг) - это термоконтатный крекинг, где носителем тепла является порошкообразный кокс со диаметром частиц, в среднем, 250 мкм - побочный продукт техпроцесса. Флексокинг позволяет переработать различное неблагоприятное нефтяное сырье, при этом происходит коксование и газификация кокса.

**ГЛАВА 5. ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДУЕМЫХ
ТЕРРИТОРИЙ В ОКРЕСТНОСТЯХ ОМСКОГО, АЧИНСКОГО НПЗ И
ТОМСКНЕФТЕХИМА ПО ДАННЫМ ИЗУЧЕНИЯ ЖИДКОЙ ФАЗЫ СНЕГА**

5.1 Особенности содержания химических элементов и бенз(а)пирена в жидкой фазе снега.

В пробах жидкой фазы снега в окрестностях Омского, Ачинского НПЗ и Томскнефтехима превышений по содержанию химических элементов относительно ПДК для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования в целом не обнаружено (таблица 5.1). Исключение составляет превышение Al в 2,8 раза ПДК_{хоз.пит} в снеговой воде в районе Ачинского НПЗ. Также во всех пробах жидкой фазы снега исследованных заводов элементы B, Na, Mg, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Nb, Mo, Cd, Sb, Ba, W, Pb, Bi, U значительно ниже нормативов ПДК для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

Таблица 5.1 – Содержание химических элементов в жидкой фазе снега в районах исследуемых НПЗ (мкг/дм³)

	Бор (B)	Натрий (Na)	Магний (Mg)	Алюминий (Al)	Кремний (Si)
<i>ПДК_{хоз.пит}</i>	500	200000	50000	200	10000
<i>Кларк речных вод**</i>	0,02	5000	2900	160	6000
<i>Воды Средней Оби¹</i>		102000	6900		25000
<i>Снеговые воды***</i>		100	100	200	
Омский НПЗ	2,76±0,54	942,2±270	457,2±142	94,25±16,3	222,4±61,1
Ачинский НПЗ	1,62±0,4	527,3±22	295,±15,6	553±32,3	650,7±30,4
Томскнефтехим	2,85±0,713	449,±95	228,4±54,2	112±21,8	243,1±46,2
	Фосфор (P)	Калий (K)	Кальций (Ca)	Титан (Ti)	Ванадий (V)
<i>ПДК_{хоз.пит}</i>	-	-	-	100	100
<i>Кларк речных вод**</i>	40	2000	12000	3	1
<i>Воды Средней Оби¹</i>		16000	3200	1,3	
<i>Атмосферные осадки*</i>				2,7	0,99
<i>Снеговые воды***</i>		30	1500		
Омский НПЗ	45,69±11,2	381,9±63,7	2785,±680	2,5±0,5	4,1±1,3
Ачинский НПЗ	4,42±1,1	974,9±67	9952,±544	2,4±0,5	1,62±0,2
Томскнефтехим	47,9±9,5	455±84	1612,±463	6,6±0,6	0,6±0,05

продолжение таблицы 5.1

	Хром (Cr)	Марганец (Mn)	Железо (Fe)	Кобальт (Co)	Никель (Ni)
<i>ПДК_{хоз.пит}</i>	50	100	300	100	20
<i>Кларк речных вод**</i>	1	1	140	3	2,5
<i>Воды Средней Оби¹</i>	2,81	18,9	1000	0,6	1
<i>Атмосферные осадки*</i>		16,6			1,62
Омский НПЗ	1,13±0,26	10±0,9	71,7±14,3	0,14±0,02	1,6±0,4
Ачинский НПЗ	0,098±0,04	4,7±0,4	43,5±9,1	0,04±0,006	0,5±0,09
Томскнефтехим	0,8±0,1	44,5±5,13	7,16±16,6	0,13±0,02	0,97±0,18
	Медь (Cu)	Цинк (Zn)	Галлий (Ga)	Мышьяк (As)	Рубидий (Rb)
<i>ПДК_{хоз.пит}</i>	1000	1000	-	10	-
<i>Кларк речных вод**</i>	7	10	0,1	2	0,02
<i>Воды Средней Оби¹</i>	2,3	30,2			2,48
<i>Атмосферные осадки*</i>	1,87	3,07			
<i>Снеговые воды***</i>	1	9,2			
Омский НПЗ	1,7±0,31	2,17±4,2	0,085±0,01	0,94±0,16	0,21±0,04
Ачинский НПЗ	-	2,12±0,16	0,13±0,005	0,29±0,03	3,08±0,4
Томскнефтехим	3,1±0,5	9,8±7,5	0,091±0,01	0,77±0,05	0,67±0,09
	Стронций (Sr)	Иттрий (Y)	Цирконий (Zr)	Ниобий (Nb)	Молибден (Mo)
<i>ПДК_{хоз.пит}</i>	7000	-	-	10	250
<i>Кларк речных вод**</i>	50	0,7	2,6	0,001	1
<i>Воды Средней Оби¹</i>	190				
Омский НПЗ	04,2±4,7	0,14±0,02	0,1±0,03	0,006±0,001	0,36±0,071
Ачинский НПЗ	9,08±3,35	0,03±0,7	0,3±0,005	0,005±0,001	0,46±0,05
Томскнефтехим	9,8±1,8	0,11±0,02	0,29±0,02	0,02±0,006	0,18±0,02
	Кадмий (Cd)	Олово (Sn)	Сурьма (Sb)	Цезий (Cs)	Барий (Ba)
<i>ПДК_{хоз.пит}</i>	1	-	5	-	700
<i>Кларк речных вод**</i>	0,2	0,04	1	0,03	30
<i>Воды Средней Оби¹</i>	0,24		0,4	0,13	47,2
<i>Атмосферные осадки*</i>					2,32
Омский НПЗ	0,06±0,002	0,6±0,01	0,16±0,03	0,008±0,001	12,23±0,8
Ачинский НПЗ	0,02±0,004	-	0,07±0,01	0,124±0,02	15,7±1,9
Томскнефтехим	0,13±0,03	0,37±0,07	0,24±0,4	0,019±0,012	19,5±4,2
	Лантан (La)	Церий (Ce)	Празеодим (Pr)	Неодим (Nd)	Самарий (Sm)
<i>ПДК_{хоз.пит}</i>	-	-	-	-	-
<i>Кларк речных вод**</i>	0,05	0,08	0,01	0,04	0,01
<i>Воды Средней Оби¹</i>	0,47	0,92			0,18
Омский НПЗ	01,78±0,22	0,47±0,05	0,097±0,01	0,15±0,02	0,02±0,004
Ачинский НПЗ	0,34±0,008	0,06±0,01	0,008±0,001	0,03±0,006	0,0064±0,001
Томскнефтехим	0,14±0,3	0,272±0,06	0,03±0,004	0,12±0,02	0,2±0,07

окончание таблицы 5.1

	Гадолиний (Gd)	Диспрозий (Dy)	Эрбий (Er)	Иттербий (Yb)	Вольфрам (W)	
<i>ПДК_{хоз.пит}</i>	-	-	-	-	50	
<i>Кларк речных вод**</i>	0,01	0,01	0,004	0,004	0,03	
<i>Воды Средней Оби¹</i>				0,03		
Омский НПЗ	0,04±0,004	0,04±0,004	0,14±0,002	0,01±0,002	0,061±0,01	
Ачинский НПЗ	0,007±0,001	0,005±0,0008	0,003±0,0006	0,02±0,0006	0,05±0,007	
Томскнефтехим	0,085±0,06	-	-	-	0,05±0,004	
	Свинец (Pb)	Висмут (Bi)	Торий (Th)	Уран (U)	V/Ni	La/Ce
<i>ПДК_{хоз.пит}</i>	10	100		100	-	-
<i>Кларк речных вод**</i>	1		0,1	0,5	*0,4	*0,6
<i>Воды Средней Оби¹</i>	0,8	0,04	0,15	0,51		
<i>Атмосферные осадки*</i>	2,16				0,61	-
<i>Снеговые воды***</i>	1,4					
Омский НПЗ	4,5±1,45	0,009±0,002	0,009±0,002	0,044±0,4	2,6	3,8
Ачинский НПЗ	0,44±0,09	-	0,002±0,0003	0,03±0,004	3	0,6
Томскнефтехим	2,56±0,375	0,03±0,004	0,00002±0,000006	0,058±0,012	0,6	0,5

Примечание: ** - кларки элементов в речной воде (растворенная форма) по Виноградову А. П., 1967.); * - атмосферные осадки (снег) заболоченных территорий Западной Сибири (Шварцев, 1987); *** ср. содержание в снеговых водах (11 проб) в нижней части бассейна реки Томи (Наймушина, 2014.); ¹ - содержания элементов в воде Средней Оби, (Шварцев., Савичев, 1996,)

Большинство рассматриваемых химических элементов в жидкой фазе снежного покрова из окрестностей исследуемых предприятий характеризуются равномерным (коэффициент вариации до 35 %) и неравномерным характером распределением (коэффициент вариации 35-80 %) (таблица 5.2). При этом для района Омского НПЗ характерно крайне неравномерно распределение Na, S, P, Ca, Ni (коэффициент вариации > 80%), Mg, K, V, Sr, Zr, Pb, U (коэффициент вариации превышает 100%) в жидкой фазе снега. В районе Ачинского НПЗ крайне неравномерно распределен элемент – P и Cr, а Томскнефтехима – Sm.

Средние содержания химических элементов в составе жидкой фазы снега из окрестностей исследуемых нефтеперерабатывающих заводов гг. Омска и Ачинска и нефтехимического комбината г.Томска (рисунок 5.1) в целом слабо отличаются.

Таблица 5.2 – Равномерность распределения химических элементов в жидкой фазе снега в окрестностях исследуемых предприятий

Характер распределения химических элементов	Равномерный	Неравномерный	Крайне неравномерный
Коэффициент вариации	< 35 %	35 – 80 %	> 80%
Район Омского НПЗ			
Химические элементы	Mn, Cd	B, Al, Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Y, Nb, Mo, Sn, Sb, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, W, Bi, Th	Na, Mg, S, P, K, Ca, V, Ni, Sr, Zr, Pb, U
Район Ачинского НПЗ			
Химические элементы	Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Mn, Zn, Ga	B, Ti, Fe, Co, Cu, As, Cd, Rb, Y, Nb, Mo, Sn, Sb, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, W, Bi, Th	P, Cr
Район Томскнефтехима			
Химические элементы	Ti, V, Cr, Co, Ga, As, Rb, Zr, Nb, Mo, Cs, W, Pb, Th	Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Mn, P, Zn, B, Fe, Cu, Cd, Y, Sn, Sb, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy, Er, Yb, Bi,	Sm

Однако в снеговой воде в окрестности Омского НПЗ зафиксировано накопление таких элементов как: Mg, Ni, редкоземельных элементов (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb) в большей мере, чем в окрестностях двух других исследуемых заводов. Вблизи Ачинского НПЗ в снеговой воде зафиксировано накопление Ca, Na, Al, Si, K, Sr и Mo выше, чем в пробах снеговой воды из окрестностей Омского НПЗ и нефтехимического предприятия в г.Томске.

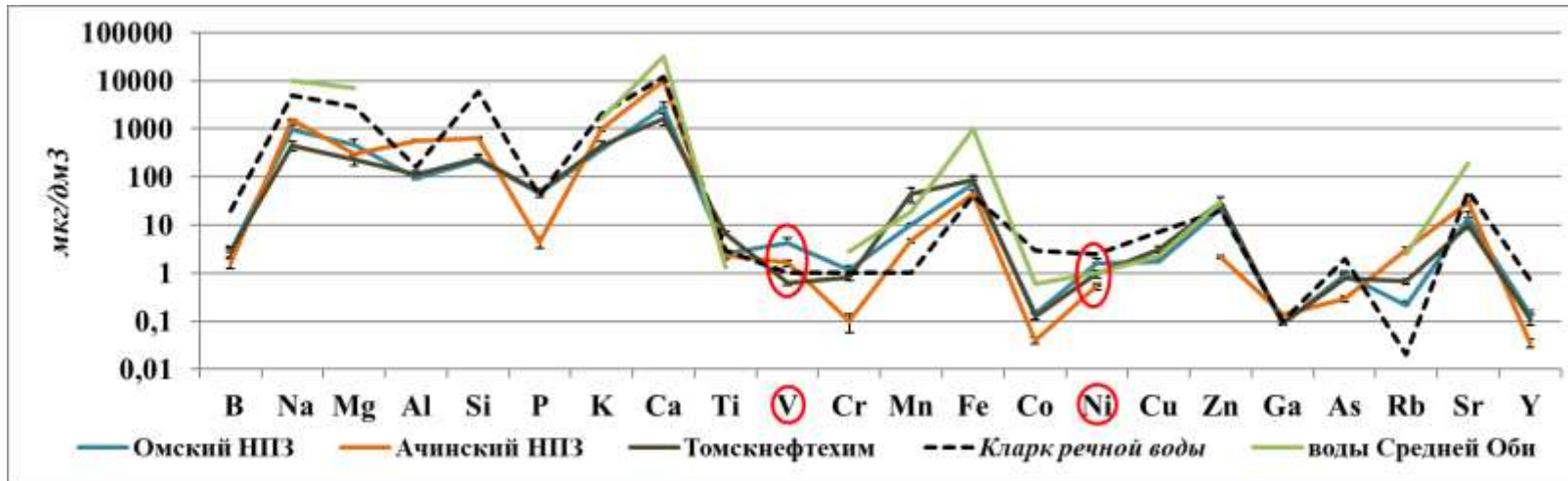
Так, при сравнении с кларками для речных вод выделяются элементы, присутствующие в повышенных концентрациях в пробах всех исследуемых территорий, прилегающих к заводам, а именно: Mn, Rb, Nb, V, W. Однако, в пробах снеговой воды в районе Омского НПЗ дополнительно содержатся элементы в повышенных содержаниях La, Ce, Pr, Dy, Gd, Er, Sm, Yb, и Pb. А для снеговой воды в районе Ачинского завода характерными элементами дополнительно являются Cs, Al. Тогда как, в районе Томского нефтехимического комбината характерными элементами снеговой воды являются также Mn, Rb, Nb и дополнительно Sn, P, Ce, La, Nd, Pb, Ti, Fe, Cd.

Если сравнить средние содержания химических элементов в снеговой воде с имеющимися элементами по атмосферным осадкам (снегом) заболоченных территорий (Шварцев, 1987), то по элементам Ti и Mn фиксируется повышенное содержание в районе Томского завода (как и при

сравнении с кларками), а элементы V, Pb фиксируются с более высоким содержанием в районах Омского и Ачинского заводов, чем в окрестностях Томскнефтехима. Также Cu и Zn имеют более высокие значения по содержанию в жидкой фазе снега в районе Томскнефтехима, чем в атмосферных осадках. Элемент Ba имеет повышенное содержание относительно атмосферных осадков в снеговых водах всех исследуемых районов, прилегающих к заводам.

Известные концентрации некоторых элементов в снеговых водах заболоченных территорий Западной Сибири (таблица 5.1 по Шварцеву, 1987) находятся ниже значений снеговых вод исследуемых районов НПЗ, за исключением Zn. Его содержание в снеговых водах заболоченных территорий Западной Сибири имеет одинаковое значение со снеговой водой из района Томскнефтехима и завышен по сравнению с другими исследуемыми районами расположения НПЗ. Это может объясняться близостью расположения пунктов наблюдения снеговых вод заболоченных территорий Западной Сибири (таблица 5.1 по Шварцеву, 1987) с районом наблюдений Томскнефтехима и близкими климатическими условиями.

Учитывая, что реки Западно-Сибирской равнины характеризуются преобладанием снегового питания, и около 60-80 % стока получают питание за счет весеннего снеготаяния (Природные условия, 1963). Таким образом, по известным данным (Шварцев, Савичев, 1996) в воде Средней Оби большинство элементов имеют значения выше, чем в снеговой воде изучаемых территорий. При этом выявлено, что содержание Ti превышает в снеговых пробах в районе Омского и Ачинского заводов – в 2 раза, Томскнефтехима – в 5 раз, чем в воде Средней Оби. Также в окрестностях Омского НПЗ в жидкой фазе снега содержание La и Pb выше в 3,8 и 5,6 раза соответственно, чем в водах Средней Оби, а Ni в 1,7 раз. Тогда как, в пробах жидкой фазы из окрестностей Ачинского НПЗ элементы Rb и Cs находятся примерно на уровне содержания в водах Средней Оби (0,12 и 3 мкг/дм³). А в жидкой фазе района Томскнефтехима отмечается повышенный уровень содержания Mn и Pb в 2,4 и 3,2 раза соответственно относительно воды Средней Оби.



продолжение рисунка 5.1

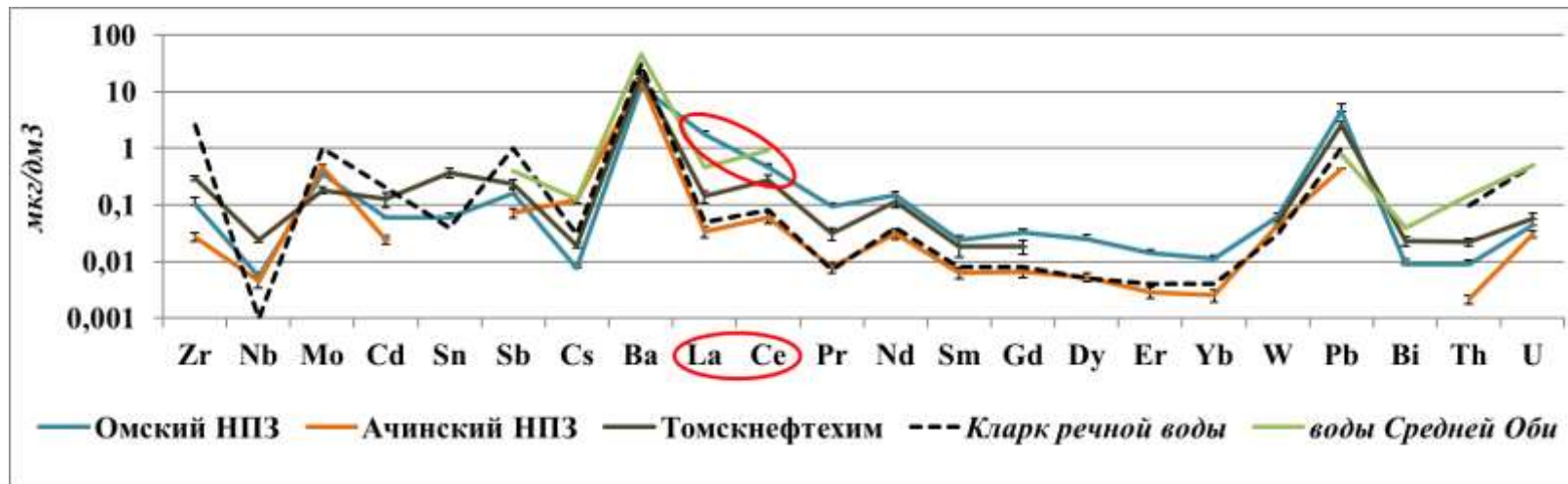


Рисунок 5.1 – Сравнительная диаграмма содержания химических элементов в жидкой фазе снега в районах исследования Омского, Ачинского НПЗ и Томскнефтехима, кларки элементов речной воды по А.П.Виноградову, 1967, содержания элементов в воде Средней Оби, (Шварцев, Савичев, 1996, В, Al, P, V, Ga, As, Y, Zr, Nb, Mo, Sn, Pr, Nd, Gd, Dy, Er, W – нет данных)

В результате кластерного анализа, химические элементы разделились на группы, в которые объединились элементы с наивысшими значениями меры сходства (парных коэффициентов корреляции Пирсона r) (рисунки 5.2-5.4).

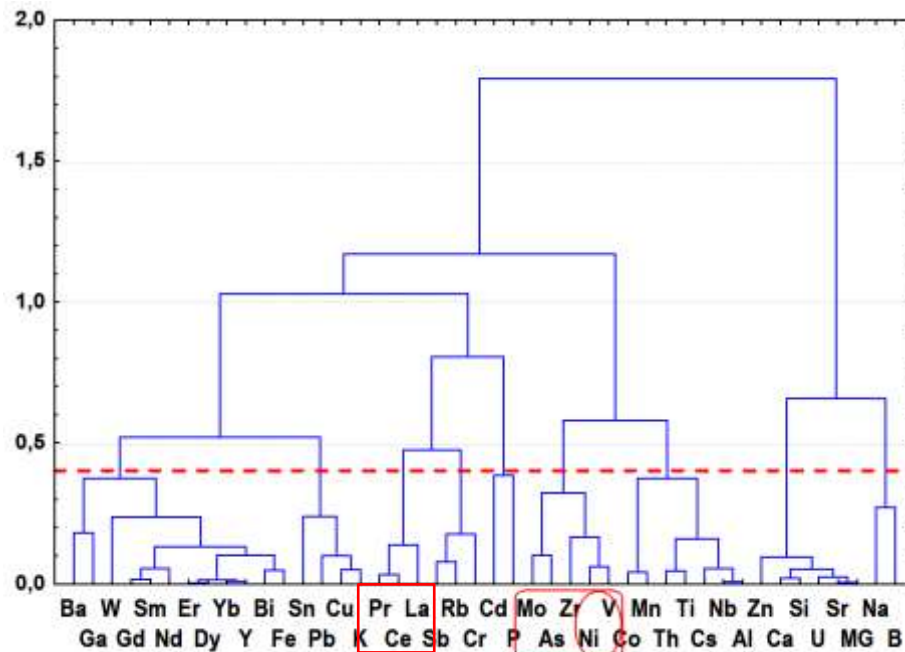


Рисунок 5.2 - Дендрограмма корреляционной матрицы геохимического спектра элементов жидкой фазы снега в окрестностях Омского НПЗ ($N=11$; $1-r_{0,05} = 0,4$)

По значимым связям в снеговой воде в районе Омского НПЗ выявлены ассоциации элементов: Ba-Ga; W-[Gd-Sm-Nd]-Er-Dy-Yb-Y-[Bi-Fe]; Sn-Pb-[Cu-K], Pr-Ce-La; Sb-Rb-Cr; Cd-P; Mo-As, Zr-[Ni-V], Co-Mn, Th-Ti-Cs-Nb-Al и Zn-Ca-Si-U-Sr-Mg, Na-B. В квадратных скобках указаны наиболее сильные связи между элементами внутри ассоциации.

В жидкой фазе снега в окрестностях Ачинского НПЗ выявлены такие ассоциации элементов (рисунок 5.3): Ca-Mg; Co-Si; Mn-Cr; Cs-W-[Mo-Rb], Tl-Ba-Sr-As, Zr-Th-Yb-Gd-Dy-Pb-Cd-Er-Sm-Nd-Pr-Ce-La-Y; Eu-Fe-Nb-Ti; Zn-Ga-Al; Ni-V. В квадратных скобках указаны наиболее сильные связи между элементами внутри ассоциации.

В окрестности Томскнефтехима выявлены следующие ассоциации элементов в жидкой фазе снега (рисунок 5.4): Zn-Co; Rb-K; Mo-Cd-Ba-[Sr-Ca]-[Mn-Mg]; Cu-Na; Pb-Nb; Cs-Ti; Gd-Sm-Sb-Ga-Y-Fe-Nd-Ce-Pr-La-[V-Al], P-W-Si; Th-As-P-W-Si-Bi-Ni. В квадратных скобках указаны наиболее сильные связи между элементами внутри ассоциации.

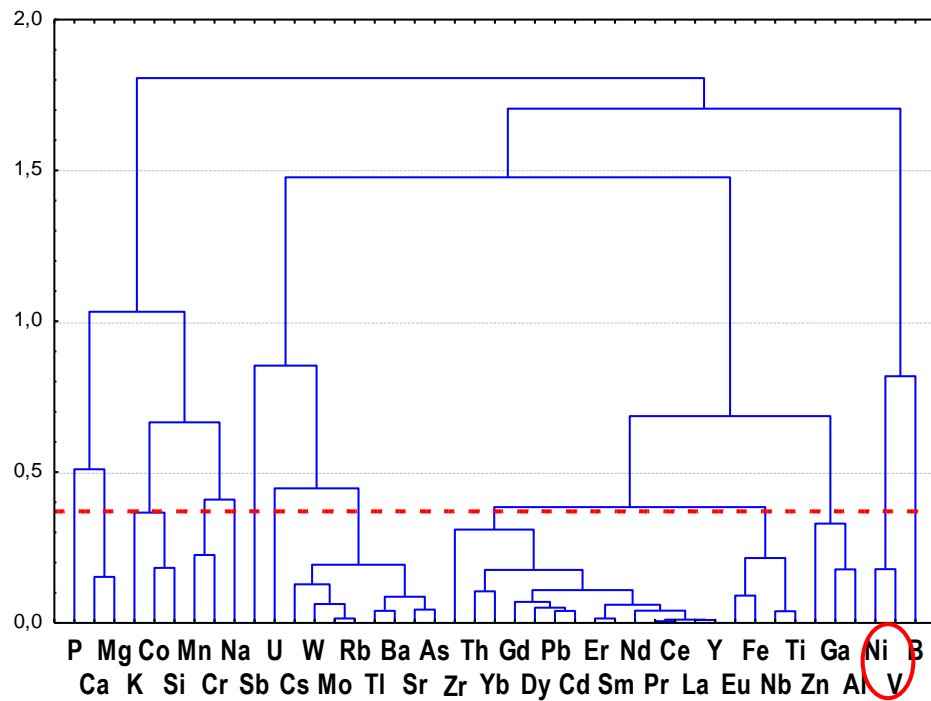


Рисунок 5.3 - Дендрограмма корреляционной матрицы геохимического спектра элементов жидкой фазы снега в окрестностях Ачинского НПЗ (N=10; $1-r_{0,05} = 0,37$)

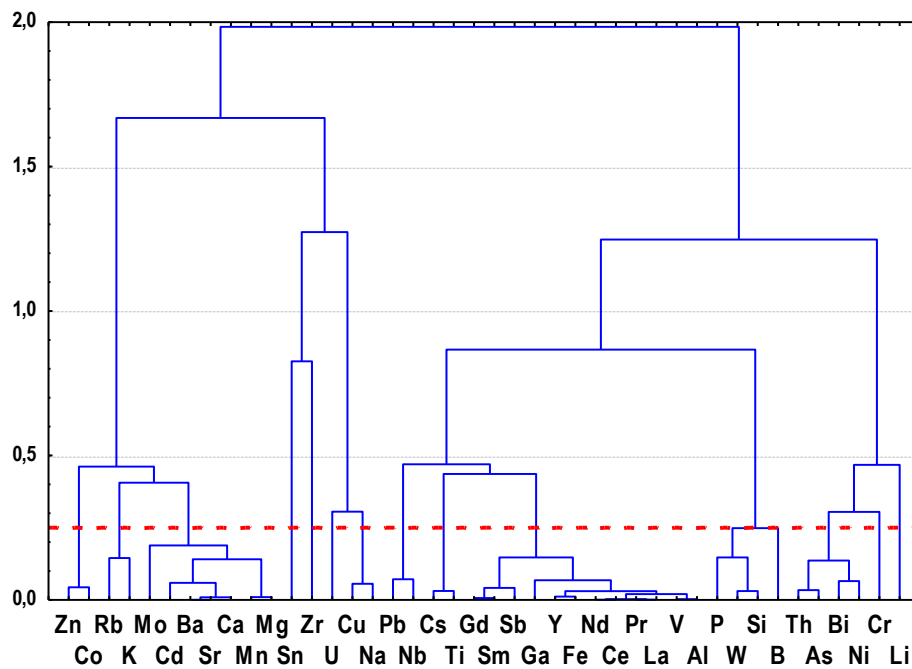


Рисунок 5.4 – Дендрограмма корреляционной матрицы геохимического спектра элементов жидкой фазы снега в окрестностях Томскнефтехима (N=7; $1-r_{0,05} = 0,25$)

В жидкой фазе снега в окрестности Омского НПЗ выявлено нарушение природного соотношения La к Ce составляющее 3,8 (рисунок 5.5) при 0,6 в речных водах (по Виноградову) и 0,5 в воде Средней Оби (по Шаврцеву и Савичеву, 1996)

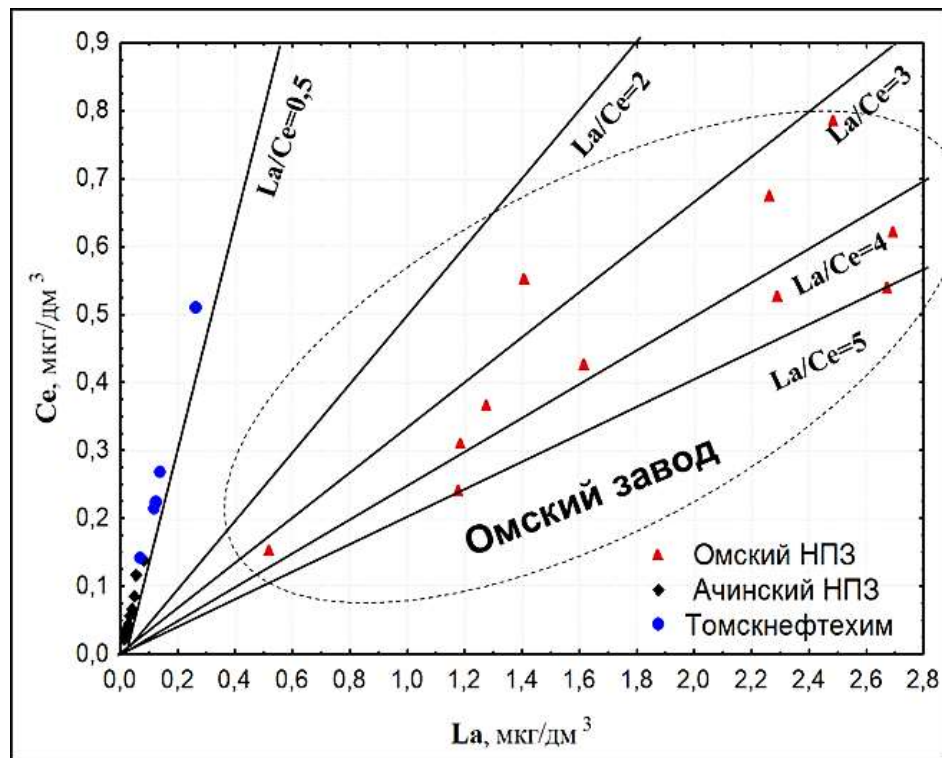
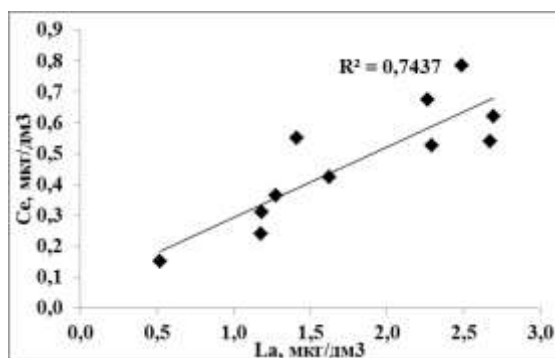
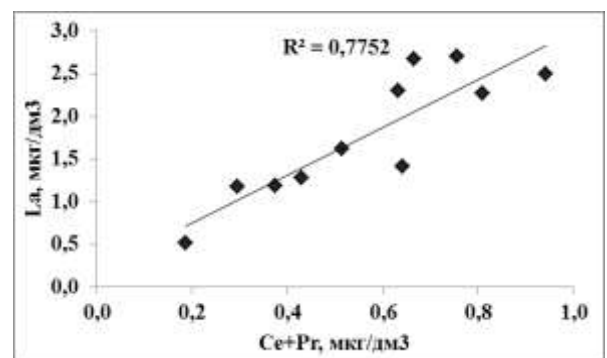


Рисунок 5.5 - Диаграмма рассеяния La-Ce в жидкой фазе снега в окрестности Омского НПЗ

Как описывалось в главе 4, факт аномального лантан-цериевого отношения был зафиксирован в твердой фазе снега в окрестности Омского НПЗ. И для жидкой фазы характерна аналогичная особенность содержания La, Ce в районе Омского завода, тогда как в окрестностях двух других исследуемых заводов не зафиксировано подобных особенностей. При чем, выявлена ассоциация Pr-Ce-La, обладающая значимой связью (0,88 по Пирсону) и корреляционной связью (рисунок 5.6). Вероятнее всего повышенное содержание лантана относительно к церию в снеговой воде в окрестности Омского завода доказывает влияние катализаторного производства. То есть, накапливаясь в высоких концентрациях, за зимний период в твердых частицах снега, часть этих элементов переходит в растворенную (ионную) форму.



а)



б)

Рисунок 5.6 – Корреляционная связь между La-Ce (а) и Ce+Pr и La (б) в жидкой фазе снега в окрестности Омского НПЗ

Другой особенностью жидкой фазы снега является выявленные связи между V и Ni в районах в районах Омского и Ачинского НПЗ, как показал кластерный анализ (рисунки 5.2-5.3). Тогда как в жидкой фазе снега в окрестности Томскнефтехима такой связи не обнаружено. К тому же установлено, что вблизи Ачинского и Омского НПЗ в снеговой воде отношение V к Ni = 3 и 2,6 единиц соответственно (рисунок 5.7, таблица.5.1), а в речных водах ванадия к никелю составляет 0,4 (по Виноградову, 1967).

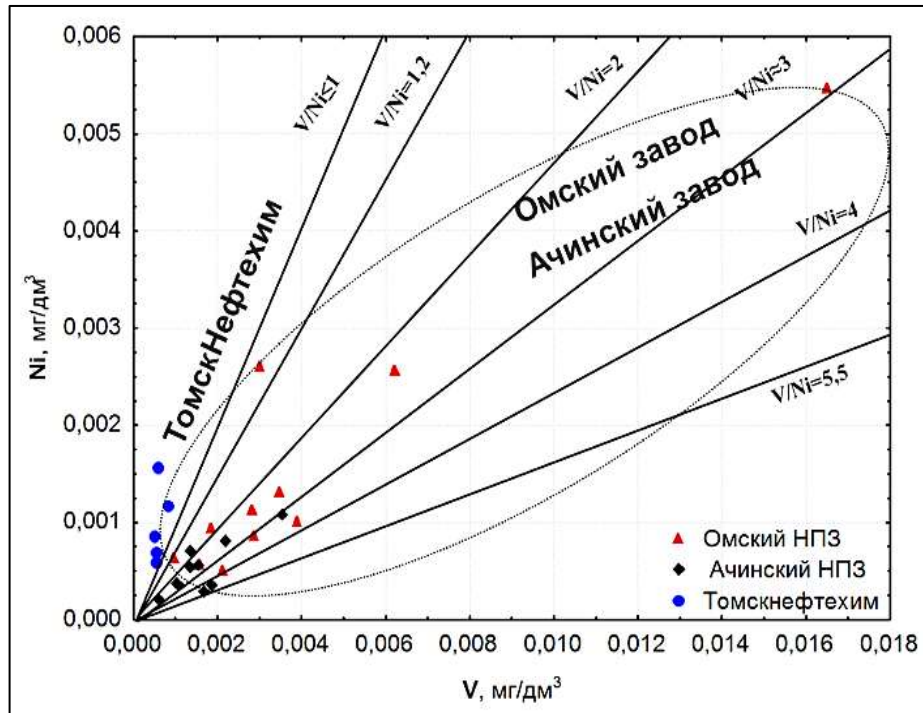


Рисунок 5.7 - Диаграмма рассеяния V-Ni в жидкой фазе снега в окрестности Омского, Ачинского НПЗ и Томскнефтехима

Дополнительно, между V и Ni установлена высокая корреляционная связь в жидкой фазе снега в окрестностях Омского и Ачинского заводов (рисунок 5.8).

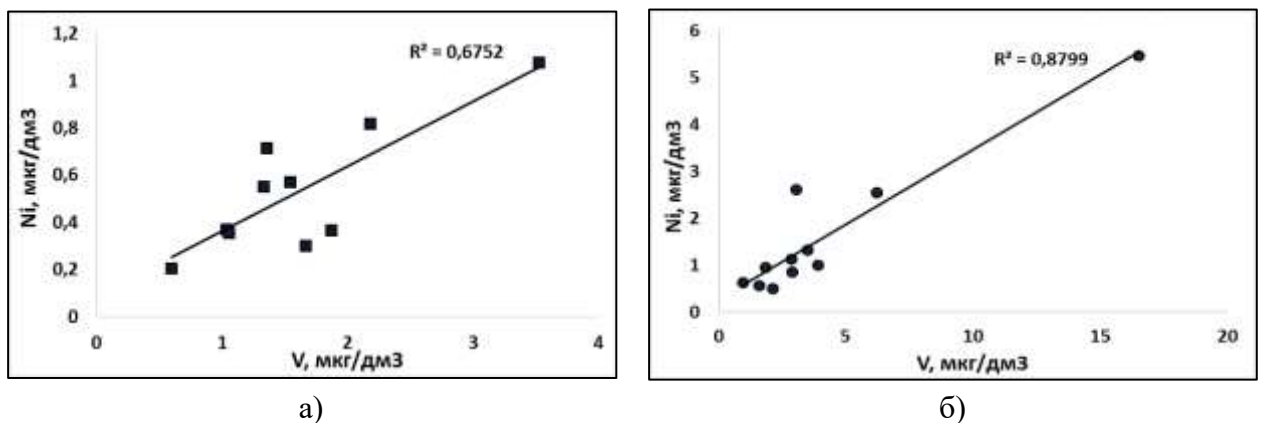


Рисунок 5.8 - Корреляционная связь между V-Ni в снеговой воде в окрестности Омского (а) и Ачинского НПЗ (б)

В некоторых работах не приводятся данных по содержанию ванадия в водных объектах, поэтому, сравнение проводили с известными значениями, но в то же время в наибольшей степени приближенной к снеготалой воде водной среде. Так как, химический состав может быть различным в разных водных объектах. В ежегодных обзорах по химическому составу атмосферных осадков главной геофизической обсерватории им. А.И. Воейкова Росгидромета отсутствуют данные по содержанию тяжелых металлов в осадках Среднего Васюгана, которые можно было бы принять за некий общий фон. Поэтому рассмотрели, отдельно V/Ni отношение с другими водными объектами. Например, таковое отношение в атмосферных осадках (снег) заболоченных территорий Западной Сибири (Шварцев, 1987) составляет 0,6 единиц. Так, в атмосферных осадках (снеговых+дождевых) в районе Улан-Баатора V к Ni составляет 0,16 единиц согласно работе (Туваанжав и др., 2005). Отношение V к Ni по средним значениям в воде ледника Актру (Рихванов и др., 2008) составляет 0,66.

Важно дополнительно сравнить содержание ванадия и никеля в снеговой воде или осадках в окрестностях других промышленных районов и городов (таблица 5.3).

Таблица 5.3 – Отношения V к Ni в снеготалой воде в окрестностях различных промышленных районов

Промышленный район	1	2	3	4	5	6	7	8
V/Ni	0,66	0,2	0,4	0,2	8	0,6	2,6	3

Примечание: 1 - Братский алюминиевый завод (Давыдова и др., 2014); 2 - РУСАЛ «Саяногорск» (Давыдова и др., 2014); 3 - Иркутский Алюминиевый завод (); 4 - г. Новокузнецк (Журавлева, 2014); Нефтегазодобывающий комплекс Томской области (Большунова, 2013); 6 – Томскнефтехим; 7 – Омский НПЗ; 8 – Ачинский НПЗ

Отношение V/Ni в снеговой воде в окрестностях Омского и Ачинского НПЗ, составляющие 2,6 и 3 единицы соответственно отличаются от такого в снеговой воде района Томскнефтехима, и вероятно, это свидетельствует о дополнительных источниках их поступления в снежный покров. Известно, что ванадий и никель являются наиболее распространенными микроэлементами, обнаруженными в сырой нефти и служат неким их «маркером», несущие полезную информацию в геологическом аспекте. Поэтому, V/Ni -отношение используется в качестве геохимического индикатора в регионах с развитой промышленностью переработки нефти и для выявления источника разлива и просачивания сырой нефти (Vieira et al., 2015). По среднебассейновому содержанию ванадия и никеля, нефти Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна относятся к «ванадиевому» типу, V/Ni=4,3 (таблица 5.4) (Яценко, 2012). И по данным других авторов (Якуцени, 2005) в нефтях большинства месторождений

Западной Сибири (Ханты-Мансийский и Ямало-Ненецкий АО) содержания ванадия в нефтях выше, чем никеля от 2 до 13 раз (месторождения: Усть-Балыкское, Северо-Сургутское, Советское, Федоровское, Салымское, Самотлорское, Тальяновское, Русское).

Таблица 5.4 – Средние содержания (%) V и Ni в нефтях (Яценко, 2012)

Нефтегазоносный бассейн	Среднебассейновое содержание в нефти, %		Отношение ванадий/никель
	Ванадий	Никель	
Волго-Уральский	0,0871	0,0150	5,81
Западно-Сибирский	0,0146	0,0034	4,29
Тимано-Печорский	0,0104	0,0217	0,48

Ванадий является наиболее изученным среди элементов-примесей в нефтях. Ванадий (V) отрицательно влияет на процесс переработки нефти и товарные свойства нефтепродуктов, но природа его соединений остается недостаточно изученной (Якуцени, 2005). Ванадий в нефтях может присутствовать в виде элементоорганических соединений, особенно в солях нефтяных кислот. Именно такой ванадий легче может улетучиваться в условиях переработки и утилизации (озоления) нефтей, содержащийся в большей степени в остатках тяжелых фракций. Таким образом, V и Ni преимущественно поступают в атмосферу в виде пыли при сжигании мазута и нефтяных остатков в трубчатых печах, о которых говорилось выше (в главе 4). И дополнительно, как уже указывалось, в процессе каталитического крекинга металлы сырья, включая V, Ni могут осаждаться на катализаторе (Etim et al., 2016). Также, ванадий обладает наибольшей подвижностью и накапливается во всех частицах катализатора, или может проникать глубже, чем другие металлы (Souza et al., 2018). Вероятно, и при этих процессах происходит некоторое высвобождение в атмосферу твердых частиц, с содержанием V.

Именно по этим причинам только в районах нефтеперерабатывающих заводов (г. Омска и Ачинска) обнаружены такие соотношения в жидкой фазе снега, отражающие специфику переработки «Западно-Сибирской» нефти.

Выполнение факторного анализа (рисунок 5.9) показало, что V-Ni, между которыми была установлена значимая связь, объединяется в один фактор (источник) их поступления в снежный покров в районах Омского и Ачинского НПЗ.

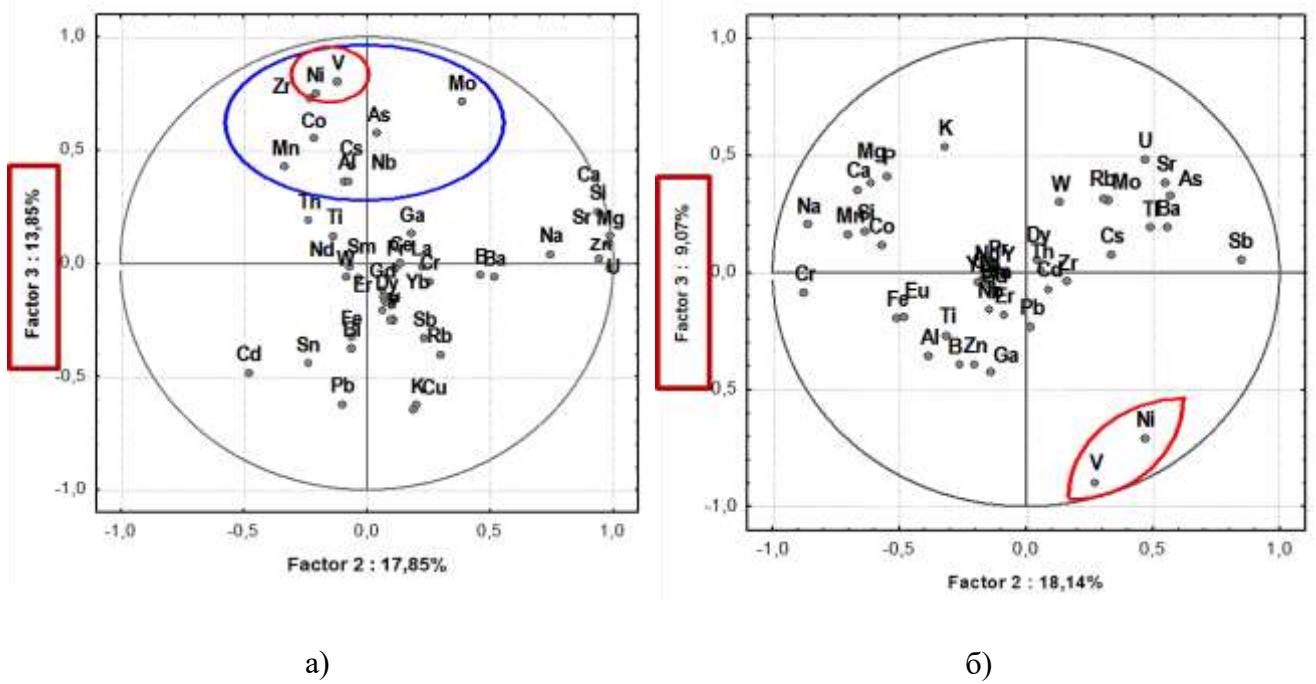


Рисунок 5.9 – Круговые диаграммы факторных нагрузок химических элементов в жидкой фазе снега в окрестностях: а) Омского НПЗ (фактор 2, фактор 3), б) Ачинского НПЗ (фактор 2, фактор 3)

На диаграммах отображено: третий фактор (источник) в районе Омского НПЗ, отвечает 13,8 % поступления в снежный покров группы элементов: As, Mo, Mn, Co, Cs, Nb и в большей степени Zr, V, Ni. Это с большой вероятностью указывает на один источник их поступления. Влияние данного фактора на группу элементов может быть обусловлено сложной антропогенной нагрузкой в районе функционирования Омского НПЗ. Тогда как в окрестностях Ачинского НПЗ третий фактор (источник) объясняет 18 % присутствия только V и Ni в жидкой фазе снега. Что может выступать доказательством установления V-Ni специфики в окрестностях заводов по переработки нефтей Западно-Сибирских месторождений.

При этом, в твердой фазе снежного покрова отношения V/Ni в окрестностях НПЗ г.Омска составляет 8 единиц; в районе НПЗ г.Ачинка -3, в окрестностях НПЗ г.Павлодара – 6,7, а в районе Томскнефтехима – 1, при соотношении V к Ni в земной коре (по Григорьеву, 2009) = 1,5. При этом

Примечательно, что кластерный и факторный анализы твердого осадка снега по методу ИСП-МС только в районе Ачинского НПЗ показал, что V-Ni (+In) имеют значимую связь (рисунок 5.10) и объединяются в одну группу элементов, имеющий один фактор (источник) поступления (рисунок 5.11) в снежный покров в окрестности Ачинского НПЗ.

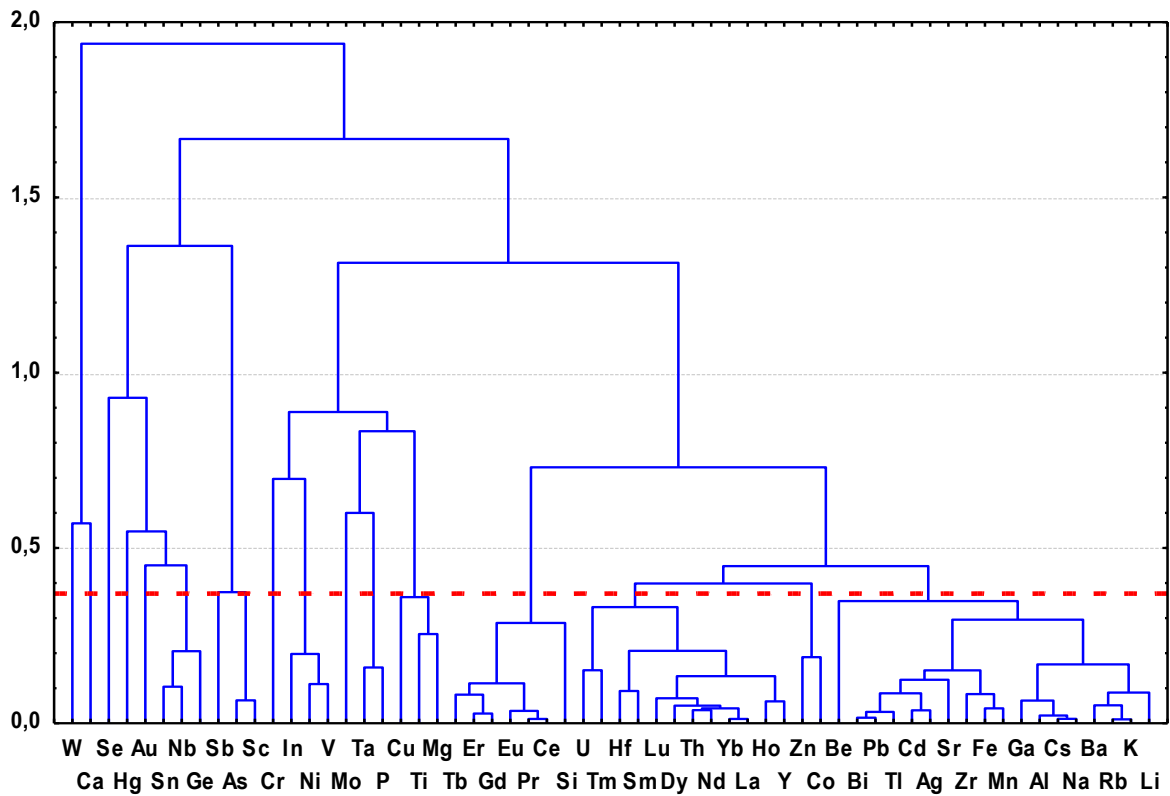


Рисунок 5.10 - Дендрограмма корреляционной матрицы геохимического спектра элементов по методу ИСП-МС в твердой фазе снега в окрестностях Ачинского НПЗ (N=10; $1-r_{0,05} = 0,37$)

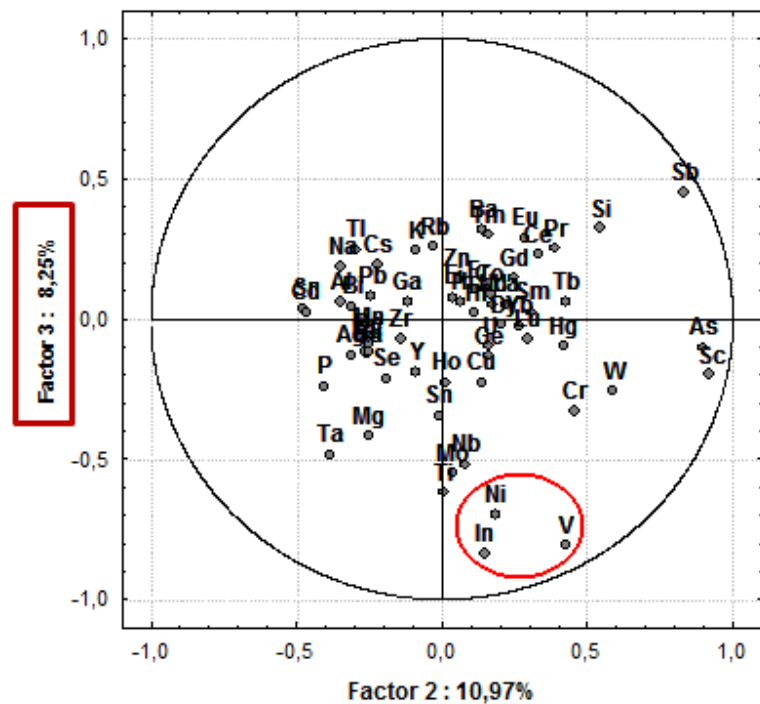


Рисунок 5.11 - Круговая диаграмма факторных нагрузок химических элементов в твердой фазе снега по методу ИСП-МС в окрестностях: а) Омского НПЗ, б) Ачинского НПЗ, в) Томскнефтехима

Известно, что ранее при сжигании высокотемпературного мазута выделяется значительное количество ванадийсодержащих веществ, уносимых дымовыми газами, до 50 % пентаоксида ванадия уносилось до 50 % с дымовыми газами (Новые нефти..., 1984).

Вывод. Для жидкой фазы снежного покрова в районах нефтеперерабатывающих заводов характерны высокие концентрации Mn, Rb, Nb, V, W относительно кларков речных вод. При этом в снеговой воде из окрестностей Омского и Ачинского НПЗ фиксируется V/Ni отношения $>2,5$, при их природном в различных природных водах – 0,4. Для жидкой фазы снега из окрестностей Омского НПЗ зафиксировано La/Se-отношение – 3,8 при его природном - 0,6, что может доказывать роль катализаторного производства и их использование при переработке нефти на данном заводе.

Бензапирен. Известно, что нефтехимическая промышленность является крупным источником выбросов широкого спектра химических веществ, таких как летучих соединений и стойких органических загрязнителей (Мухаметдинова, 2012; Gariazzo. et al., 2005; Kaisarevic et al., 2007; 2011).

Бенз(а)пирен один из самых опасных углеводородов из-за его ракового потенциала (IARC, 2010) и, в основном, наиболее изученный, показал значительное увеличение в условно близкой зоне исследуемых нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий в снеговой воде к ПДК водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (рисунок 5.12).

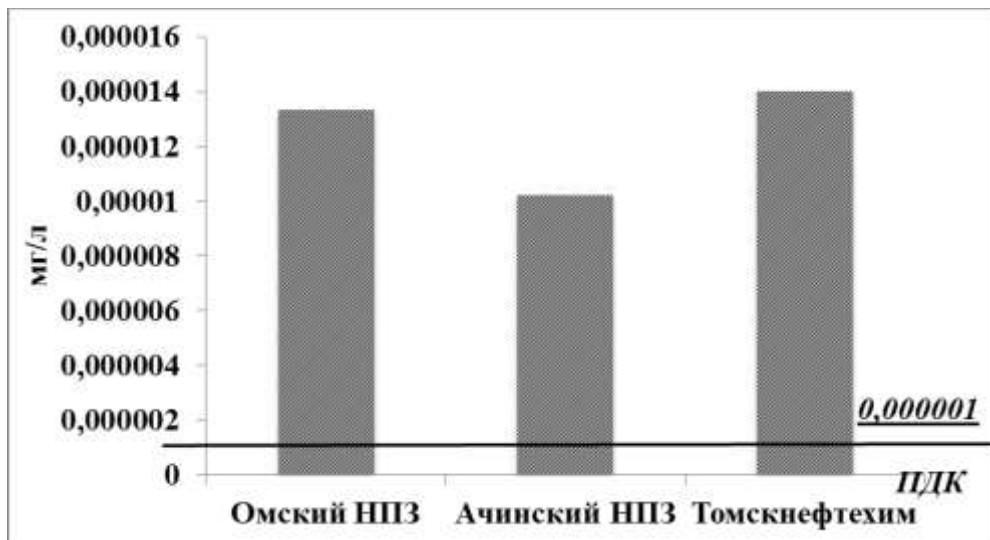


Рисунок 5.12 – Содержание бенз(а)пирена (средние значения) в жидкой фазе снега в окрестностях Омского, Ачинского НПЗ и Томскнефтехима

Так, в окрестности Омского НПЗ зафиксировано превышение бенз(а)пирена в жидкой фазе снежного покрова от 10,5 до 16,6 раз ПДК для водных объектов хозяйственно-питьевого и

культурно-бытового водопользования (таблица 5.5). Наибольшее содержание данного компонента зафиксировано на расстоянии 1 км в северо-восточном направлении от границ предприятия, а наименьшее – 0,5 км в северном направлении.

В окрестности Ачинского НПЗ зафиксировано превышение бенз(а)пирена в жидкой фазе снежного покрова от 9,7 до 17 раз ПДК для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Наибольшее содержание данного компонента зафиксировано на расстоянии 0,5 км в северо-западном направлении от границ предприятия, а наименьшее – 0,5 км в северо-восточном направлении.

Таблица 5.5 – Содержание бенз(а)пирена в жидкой фазе снега в районах исследуемых предприятий (мкг/л)

Предприятие	Расстояние и направление от границ предприятия, км			
<i>ПДК_{хоз.быт.}, мкг/л</i>	<i>0,001</i>			
Омский НПЗ	0,5 (с-в)	1 (с-в)	0,5 (с)	5 (с-в)
	0,0137	0,0166	0,0105	0,0125
Ачинский НПЗ	0,5 (с-в)	0,5 (с-з)	0,3 (в)	0,1 (ю)
	н.п.о.*	0,0171	0,0097	0,014
Томскнефтехим	0,3 (с-в)	0,9 (с-в)	0,1 (ю-з)	0,3 (ю-з)
	0,014	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.

*Примечание - н.п.о. * – ниже предела обнаружения*

В районе Томскнефтехима из 4 проб, бенз(а)пирен обнаружили только в одной пробе снеговой воды, отобранной на расстоянии 0,3 км в северо-восточном направлении от границ завода. Следует отметить, что исследования, проводимые 1991-92 годах (Экология, 1992) в районе Томского нефтехимического комбината было зафиксировано высокое содержание бенз(а)пирена, превышающие нормы в десятки раз, тогда как свежие исследования показывают резкое его снижение.

Для сравнения, в районе Ярославского НПЗ было зафиксировано отсутствие превышения ПДК в снеготалой воде, тогда как во взвеси было установлено превышение ПДК от 1,9 до 4,5 раз, данные пункты отбора проб также находились в непосредственной близости от границ предприятия (Власов, 2011). Выявлены превышения нормативов ПДВ на источниках выбросов ряда предприятий нефтепереработки и нефтехимии в Республике Башкортостан, так на предприятиях в г. Уфа доли ПДК бенз(а)пирена составила 17, в Салавате - 5,4 и в Ишимбае – 4,2 (Мухаматдинова и др. 2012). При исследовании почв в окрестностях «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка также было обнаружено првышение ПДК до 6-7 раз (Околелова и др., 2015).

Таким образом, в окрестностях Омского и Ачинского нефтеперерабатывающих заводов во всех 4-х проанализированных пробах зафиксировано превышение содержания бенз(а)пирена относительно ПДК для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

5.2 Ионный состав жидкой фазы снега в окрестностях исследуемых предприятий.

Водородный показатель (рН) может характеризовать в некой степени источники происхождения химических компонентов в снежных осадках. В отсутствии загрязнителей осадки имеют слабокислую реакцию (5,6) (Воронцова и др., 2012).

Водородный показатель жидкой фазы снега в окрестностях исследуемых заводов изменяется в диапазоне от 5,21 до 7,8 (рисунок 5.13). Полученные данные показывают, что величина рН снеговой воды в окрестностях Омского НПЗ характеризуется как слабокислая (6,1-6,8) и кислая (5,1) в единственной пробе, отобранной на расстоянии 1 км в северо-западном направлении от границ Омского НПЗ. А слабощелочные свойства снеговой воды в окрестностях Омского НПЗ наблюдаются в юго-восточном направлении от границ предприятия (7,02-7,41). В окрестностях Ачинского НПЗ рН жидкой фазы снега значительно не изменяется, находится в пределах 7,16-7,8 при среднем его значении 7,46, что придает щелочные свойства. В районе расположения Томскнефтехима водородный показатель снеговой воды колеблется от 5,61 до 6,62 при среднем значении 6,1, имеет слабокислые свойства.

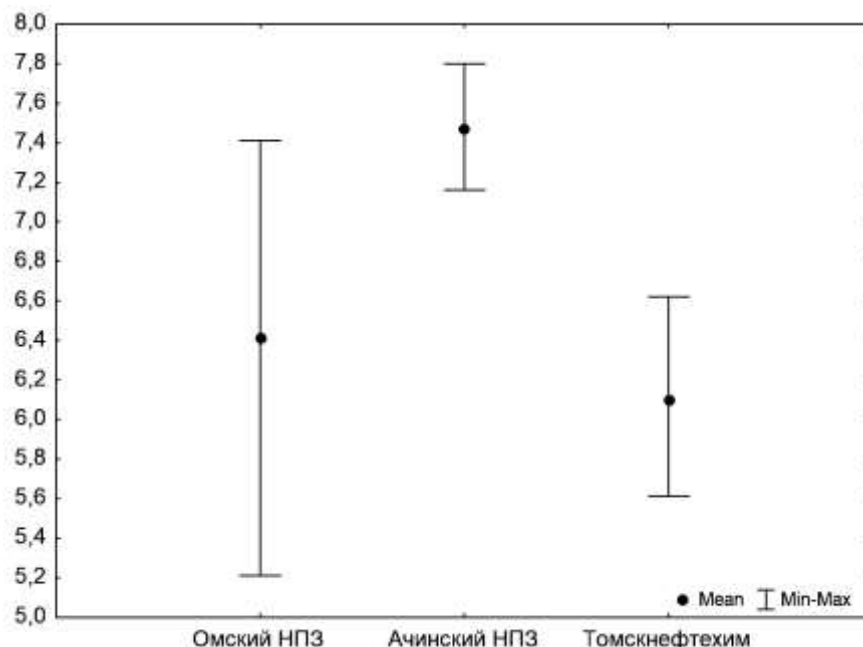


Рисунок 5.13 – Водородный показатель (рН) снеготалой воды в окрестностях исследуемых предприятий

Отклонение показателя рН жидкой фазы снега из окрестностей исследуемых предприятий от показателя 5,6, характеризующий слабокислую реакцию малозагрязнённых осадков, связано с высоким уровнем содержания пыли в пробах снеговой пыли, и, следовательно, в воздухе твердых частиц и различных металлов.

Снеговая вода в районах Омского НПЗ и Томскнефтехима является гидрокарбонатно-сульфато-кальциевая (рисунок 5.14), а в окрестности Ачинского НПЗ - гидрокарбонатно-кальциевая. Пробы жидкой фазы снега из окрестностей исследуемых НПЗ характеризуются повышенным удельным вкладом сульфат-ионов в общую минерализацию проб относительно осадков для Западной Сибири (1,63), что может свидетельствовать о присутствии в воздухе большого количества SO_2 и частиц в виде карбонатов. При этом, повышенное содержание SO_4^{2-} зафиксированы в удаленных от предприятий точках отбора. Так, в окрестностях Ярославского НПЗ при исследовании химического состава снежного покрова авторами (Власов и др., 2013) зафиксирована также наибольшая доля сульфаты-ионов от суммы ионов, при чем в отдаленных пунктах отбора. Возможно, это связано с переносом твердых частиц на некоторое удаление от источника поступления и выпадения там.

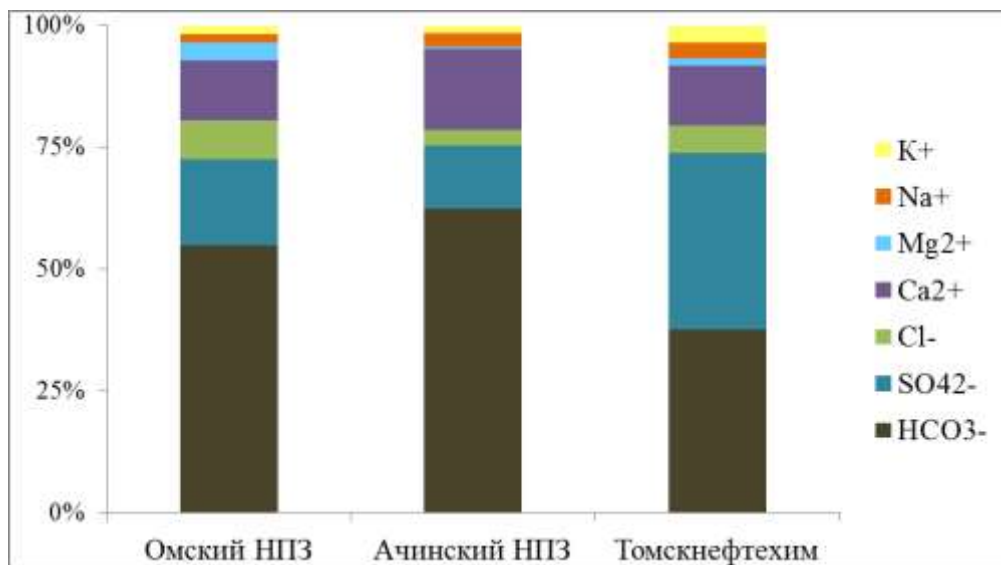


Рисунок 5.14 – Ионный баланс в пробах растворимой фазы снега из окрестностей рассматриваемых предприятий

Отношение SO_4^{2-}/Cl^- может выступать интегральным показателем атмогеохимического техногенного воздействия. Применяют (сульфатно-хлоридный показатель) к аналогичному показателю в морской воде (0,104) (Власов, 2015). При сравнении данных о химическом составе снеговых вод на разных территориях России, выявлено, что SO_4^{2-}/Cl^- находится в пределах 1,2 (Крайний север), в Ярославской области - 7,5 (Власов, 2015). А для осадков юга Сибири данный показатель (среднегодовой) 4,6. Тогда как в окрестности Омского НПЗ SO_4^{2-}/Cl^- – 2,2, Ачинского НПЗ – 4,2 и Томскнефтехима отношение SO_4^{2-}/Cl^- составляет 7. При этом корреляционная связь

между SO_4^{2-} и Cl^- отрицательная. Повышенные отношения $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ по отношению к морской воде вероятно свидетельствует показателем антропогенного загрязнения сульфатами в окрестностях Ачинского НПЗ и Томскнефтехима.

Еще одним показателем «загрязненности» снеговой воды считается сульфатно-нитратный показатель (Касимов, 2013). Отношение $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ в окрестности Омского НПЗ составляет 4,7, при этом корреляционная связь (Пирсона r) отрицательная, тогда как для осадков г.Омска (по данным метеостанции) (Свистов, 2016) составляет 1,7. В Окрестности Ачинского НПЗ сульфатно-нитратный показатель составляет 3 единицы, Томскнефтехима – 3,6, корреляционная связь (Пирсона r) отрицательная. Для осадков Западной Сибири данный показатель составляет – 1 (Средний Васюган). Таким образом, наблюдается увеличение содержания сульфатов, превышение отношения $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ над аналогичным показателем для осадков Западной Сибири. Возможно, это связано с повышенным содержанием оксидов серы в воздухе в районах исследуемых предприятий.

Невысокое содержание аммония в пробах жидкой фазы снега из окрестностей всех исследуемых объектов объясняется весьма высокой растворимостью и химической активностью аммиака. Так, содержания NH_4^+ находятся в диапазоне 0,11-1,13 мг/дм³ при среднем значении 0,5 мг/дм³. Аммиак легко взаимодействует с парами воды и другими газами. Время его пребывания в воздухе составляет одних суток, в отличие от оксидов серы и азота (4-7 сут). (Свистов и др., 2015). Ионный состав жидкой фазы снега на территориях, прилегающих к исследуемым предприятиям отражен в таблице 5.6.

В снеговой воде из района Омского НПЗ содержание Ca^{2+} находится в пределах 1,1-9,84 (мг/дм³) при среднем содержании $3,27 \pm 0,8$ мг/дм³, а в осадках Западной Сибири (0,44 мг/дм³). Содержание Mg^{2+} колеблется в диапазоне 0,2-2,68 мг/дм³ при среднем – $1 \pm 0,2$ мг/дм³, а в осадках Западной Сибири уровень Mg^{2+} составляет 0,23 мг/дм³. Тогда как Ca^{2+} в жидкой фазе снега в районе размещения Ачинского НПЗ колеблется от 7,2 до 13,4 мг/дм³, при среднем 10 мг/дм³. Снеговая вода из окрестностей Ачинского нефтеперерабатывающего завода отличается наибольшим содержанием Ca^{2+} по сравнению со снеговой водой из окрестностей Омского завода Томскнефтехима и превышает значения содержания Ca^{2+} в снеговых водах нижней части бассейна реки Томи (Наймушина, 2014). Повышенное содержание кальция в окрестности Ачинского нефтеперерабатывающего завода было выявлено и в твердой фазе снежного покрова. В окрестности Томскнефтехима снеговая вода содержит Ca^{2+} от 1,1 до 3,4 мг/дм³ при среднем значении $1,6 \pm 0,5$ мг/дм³, по сравнению с 2014 г. (Филимоненко, 2015), его содержание не изменилось в целом. Mg^{2+} в снеговой воде в районе Томскнефтехима находится в пределах 0,1-0,3 мг/дм³ при среднем $0,2 \pm 0,05$ мг/дм³, что также сопоставимо с данными за 2014 г. Среднее содержание Na^+ (0,4 мг/дм³) также не отличается от среднего его содержания в 2014. Среди

рассматриваемых заводов установлено, что содержание Ca^{2+} и Mg^{2+} в жидкой фазе снежного покрова выше в 2 и 5 раз соответственно в окрестности Омского НПЗ чем в жидкой фазе Томскнефтехима, а содержание Ca^{2+} в жидкой фазе района Ачинского завода в 3 и 9 раза выше, чем в районах Омского завода и Томскнефтехима соответственно.

Таблица 5.6 – Ионный состав жидкой фазы снега из окрестностей исследуемых предприятий (средний показатель)

Компонент	ед.изм.	Предприятие			Осадки Западной Сибири*	Снеговы е воды**	Воды Средней Оби***
		Омский НПЗ	Ачинский НПЗ	Томск- нефтехим			
pH		6,41 (5,2-7,4)	7,37 (6,8-7,8)	6,10 (5,6-6,6)	5,9	5,6	7,6
CO ₂		3,52 (2,6-10,6)	3,05 (2,6-4,4)	4,04 (2,6-4,4)	-	4	-
CO ₃		<3	<3	<3	-	-	1,9
HCO ₃ ⁻	мг/дм ³	14,59 (6,2-43)	23,92 (7,3-38)	5,13 (2,4-9,7)	2,23	3,2	126
SO ₄ ²⁻		4,73 (2,4-10)	5,13 (2,1-73)	4,93 (3,3-7)	1,63	1	15
Cl ⁻		2,11 (0,8-4)	1,25 (0,67-2)	0,70 (0,6-0,8)	0,88	0,1	6,3
Ж.общ.	мг-э/л	0,25 (0,06-0,7)	0,44 (0,17-7)	0,10 (0,06-0,2)	-	-	-
Ca ²⁺		3,27 (1,1-9,8)	9,95 (7,2-13,4)	1,70 (1,1-3,4)	0,68	1,5	32
Mg ²⁺		1,01 (0,02-2,7)	0,30 (0,-0,4)	0,21 (0,1-0,4)	0,34	0,1	6,9
Na ⁺		0,46 (0,04-0,8)	1,53 (0,9-2)	0,48 (0,3-0,7)	0,41	0,1	10,2
K ⁺	мг/дм ³	0,47 (0,05-0,8)	0,97 (0,6-1,2)	0,49 (0,25-0,7)	0,35	0,03	1,6
Fe ^{общ}		0,10 (0,05-0,2)	0,07 (0,05-0,09)	0,05	-	-	1
Минер.		27,5 (11-68)	49,7 (12-76)	13,63 (8,8-22,2)	8,71	6,1	-
Ок. перм.	мгО ₂ /д м ³	0,83 (0,4-1,7)	0,47 (0,2-0,92)	2,20 (1,4-2,8)	-	-	-
Электропр оводность	mS/см	0,03 (0,01-0,7)	0,06 (0,02-0,08)	0,02	16	-	-
NH ₄		0,72 (0,4-1,1)	0,29 (0,11-0,41)	0,50 (0,3-0,8)	0,51	0,06	-
NO ₂	мг/дм ³	0,03	0,04 (0,1-0,08)	0,04 (0,3-0,7)	-	0,01	-

окончание таблицы 5.6

NO ₃		1,02 (0,2-1,6)	1,61 (1,23-2,1)	1,43 (1,2-1,9)	1,59	1,48	2,4
PO ₄		0,18 (0,09-0,3)	<0,05	0,12 (0,09-0,2)	-	0,02	0,2

Примечание: *- (ср.за год. **Средний Васюган**, П.Ф. Свистови др., данные главной геофизической обсерватория им. А.И. Воейкова», «ГГО» Росгидромета, 2016 г, () – минимум-максимум, ** ср.содержание в снеговых водах (11 проб) в нижней части бассейна реки Томи (Наймушина, 2014); ***- ср.содержание элементов в воде Средней Оби по Шварцеву С.Л., 1996)

Вывод. Для жидкой фазы снежного покрова в районах нефтеперерабатывающих заводов характерны повышенные концентрации Mn, Rb, Nb, V, W относительно природных (речных) вод. При этом в снеговой воде из окрестностей Омского завода La/Ce-отношение составляет 3,8 (при природном в речных водах - 0,6). В жидкой фазе снега в районах Ачинского и Омского заводов фиксируются V/Ni-отношения, составляющие 3 и 2,6 соответственно (при их природном в речных водах – 0,4). При этом жидкая фаза снега района Омского завода отличается дополнительно повышенным содержанием Pb, Mg и некоторых редкоземельных элементов, относительно других исследуемых территорий. А для жидкой фазы из окрестностей Ачинского завода характерны повышенные содержания Ca, Al и Cs относительно других исследуемых районов.

В снеговой воде в районах исследуемых предприятий установлено превышение бенз(а)пирена к ПДК для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования от 9 до 17 раз.

Отклонение показателя рН жидкой фазы снега из окрестностей исследуемых предприятий от показателя 5,6, характеризующий слабокислую реакцию малозагрязнённых осадков, связано с высоким уровнем содержания пыли в пробах снеговой пыли, и, следовательно в воздухе твердых частиц и различных металлов. Жидкая фаза является «ультрапресной» в окрестностях всех исследуемых заводов. Снеговая вода в районах Омского НПЗ и Томскнефтехима является гидрокарбонатно-сульфата-кальциевая, а в окрестности Ачинского НПЗ - гидрокарбонатно-кальциевая. Таким образом, наблюдается увеличение содержания сульфатов, превышение отношения SO₄²⁻/NO³ над аналогичным показателем для осадков Западной Сибири, возможно это связано с повышенным содержанием оксидов серы в воздухе в районах исследуемых предприятий.

5.3 Химические элементы в системе «твердый осадок снега – снеготалая вода» в окрестностях исследуемых НПЗ.

Расчет коэффициентов распределения химических элементов в системе «твердая фаза снега – жидкая фаза снега» позволил выявить группы химических элементов, имеющих различие по соотношению их содержаний в нерастворимой и растворимой фазах снега (твердая и жидкая фазы) (таблица 5.7). Данные по содержанию химических элементов в твердой фазе снега (ИСП-МС) в окрестности Томскнефтхима предоставлены сотрудниками кафедры геоэкологии и геохимии ТПУ (в н.в. Отделение геологии) Галовской А.В. и Филимоненко Е.А. Для территорий, прилегающих к Омскому и Ачинскому нефтеперерабатывающим заводам и их окрестностей, включающих населенные (жилые) пункты, подобные исследования (расчет коэффициентов распределения в системе «твердая фаза-жидкая фаза снега») производились впервые.

Химические элементы, концентрации которых в растворимой (жидкой) фазе снега выше, чем в нерастворимой (твердой), относятся к таковым с коэффициентом распределения меньше 0. Следующая группа химических элементов объединена с концентрациями в нерастворимой (твердой) фазе снега до 10 раз выше над их концентрациями в растворимой (жидкой) ($0 < \text{коэффициент распределения} < 1$). К третьей группе химических элементов относятся элементы с преобладанием их содержаний в твердой фазе снега от 10 до 20 раз над жидкой ($1 < \text{коэффициент распределения} < 2$). Химические элементы, концентрации которых в 20 – 30 раз преобладают в нерастворимой (твердой) фазе над растворимой (жидкой) фазы определяются в отдельную группу ($2 < \text{коэффициент распределения} < 3$).

Степень перехода химических элементов из твердых частиц атмосферных аэрозолей в раствор (жидкую фазу) в атмосферных осадках зависит от типа связи элемента с частицами аэрозолей (Филимоненко, 2015).

Таблица 5.7 – Коэффициенты распределения химических элементов в системе «твердая фаза снега – жидкая фаза снега» в окрестностях исследуемых НПЗ.

Предприятие	Коэффициент распределения			
	< 0	0-1	1-2	2-3
Омский НПЗ	Ca	Na, Mg, Al, P, Si, K, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Mo, Cd, Gd, Dy, Er, Pb	Ti, Mn, Cr, Fe, Co, Ga, Rb, Y, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Nd, Pr, Dy, Er, Gd, Yb, W, U	V, Zr, Nb, Th

окончание таблицы 5.7

Ачинский НПЗ		Na, Mg, Si, K, Ca, Ni, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Mo, W,	Al, Ti, Mn, Y, Cd, Sb, Cs, Ba, Pr, Sm, Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Pb, U	Fe, V, Co, Zr, Nb, La, Ce, Th
Томскнефтехим	Ca, As, Se, Br, Sb, Au, Bi	Na, Mg, K, Sc, V, Mn, Zn, Ge, Mo, Cd, In, Tb, Lu, W, Hg	Li, Be, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Rb, Ag, Sn, Cs, Ba, La, Pr, Sm, Eu, Dy, Yb, Pb, U	Al, Ti, Zr, Nb, Ce, Nd, Hf, Th

По рассчитанным балансовым соотношениям между количествами нерастворенной (твердой) и растворенной (жидкой) форм нахождения химических элементов в снежном покрове в окрестностях Омского НПЗ все проанализированные элементы разделились на 5 групп. 1) С высоким преобладанием растворенной (жидкой) формы ($> 75\%$ от общей массы в снеге) над нерастворенной (твердой) ($< 25\%$ от общей массы в снеге) – Ca, Na, Mg. 2) С умеренным преобладанием растворенной формы (50 – 75% от общей массы в снеге) над нерастворенной (25 – 50% от общей массы в снеге) – Mo, As, Cd, Sr, Zn, K, Si. 3) С умеренным преобладанием нерастворенной формы (50 – 75% от общей массы в снеге) над растворенной (25 – 50% от общей массы в снеге) – Pb, Rb, Cu, Sb, U, P, Al, Ni. 4) С высоким преобладанием нерастворенной (твердой) формы (75 – 90% от общей массы в снеге) над растворенной (жидкой) (25 – 10% от общей массы в снеге) – Sn, Co, W, Ti, Fe, Mn, Ba. 5) С очень высоким преобладанием нерастворенной формы ($> 90\%$ от общей массы в снеге) над растворенной ($< 10\%$ от общей массы в снеге) – Li, Be, Sc, Ge, Se, Ag, In, Eu, Tb, Ho, Tm, Lu, Hf, Ta, Au, Hg, Tl, Bi, Zr, Nb, V, Th, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Ga, Cr, Yb, Gd, Dy, Er, Y, Cs (рисунок 5.15).

А соотношения между количествами нерастворенной и растворенной форм нахождения химических элементов в снежном покрове в окрестностях Ачинского НПЗ элементы разделились на четыре группы: элементы с преимущественным содержанием в растворенной форме (жидкой) ($> 75\%$ от общей массы в снеге), чем в нерастворенной (твердой) ($< 25\%$ от общей массы в снеге) – отсутствуют; с умеренным преобладанием в растворенной форме (50 – 75% от общей массы в снеге), чем нерастворенной (25 – 50% от общей массы в снеге) – Mo, K; с умеренным преимущественным содержанием в нерастворенной форме (50 – 75% от общей массы в снеге) над растворенной (25 – 50% от общей массы в снеге) – Ba, Ti, Mg, Sr, Ca, Cs, Na, Rb; с наибольшим преобладанием в нерастворенной форме (75 – 90% от общей массы в снеге), чем в растворенной (25 – 10% от общей массы в снеге) – Al, Zn, Ga, U, Ni, As, Sb, Si; с очень высоким содержанием

в нерастворенной форме элементы ($> 90\%$ от общей массы в снеге), чем в растворенной ($< 10\%$ от общей массы в снеге) – Li, Be, Sc, Ge, Se, Ag, In, Sn, Tb, Ho, Tm, Cu, Lu, Hf, Ta, W, Au, Hg, Tl, Bi, Zr, Nb, V, Th, Fe, Cr, Yb, Er, Ce, Co, La, Dy, Gd, Sm, Nd, Pr, Y, Eu, P, Pb, Mn, Cd (рисунок 5.16).

В окрестности Томскнефтехима соотношения между количествами нерастворенной и растворенной форм нахождения химических элементов в снежном покрове элементы также распределены на пять групп: с высоким преобладанием растворенной формы ($> 75\%$ от общей массы в снеге) над нерастворенной ($< 25\%$ от общей массы в снеге) – Ca, Sb, Se, Br, B, Si; с умеренным преобладанием растворенной формы (50 – 75% от общей массы в снеге) над нерастворенной (25 – 50% от общей массы в снеге) – Mg, Cd, Mo, Bi, As, Au, Re; с умеренным преобладанием нерастворенной формы (50 – 75% от общей массы в снеге) над растворенной (25 – 50% от общей массы в снеге) – Mn, Hg, Sr, Na, P, Zn, Ge; с высоким преобладанием нерастворенной формы (75 – 90% от общей массы в снеге) над растворенной (25 – 10% от общей массы в снеге) – Rb, U, Sc, Lu, Co, Tm, W, Cu, Cr, Ag, In, Ni, Ba, Tl, V, K; с очень высоким преобладанием нерастворенной формы ($> 90\%$ от общей массы в снеге) над растворенной ($< 10\%$ от общей массы в снеге) – Ta, Al, Zr, Ti, Nb, Th, Ce, Hf, Gd, Nd, V, Pr, Dy, La, Sm, Er, Y, Yb, Li, Be, Cs, Eu, Sn, Tb, Ga, Pb (рисунок 5.17).

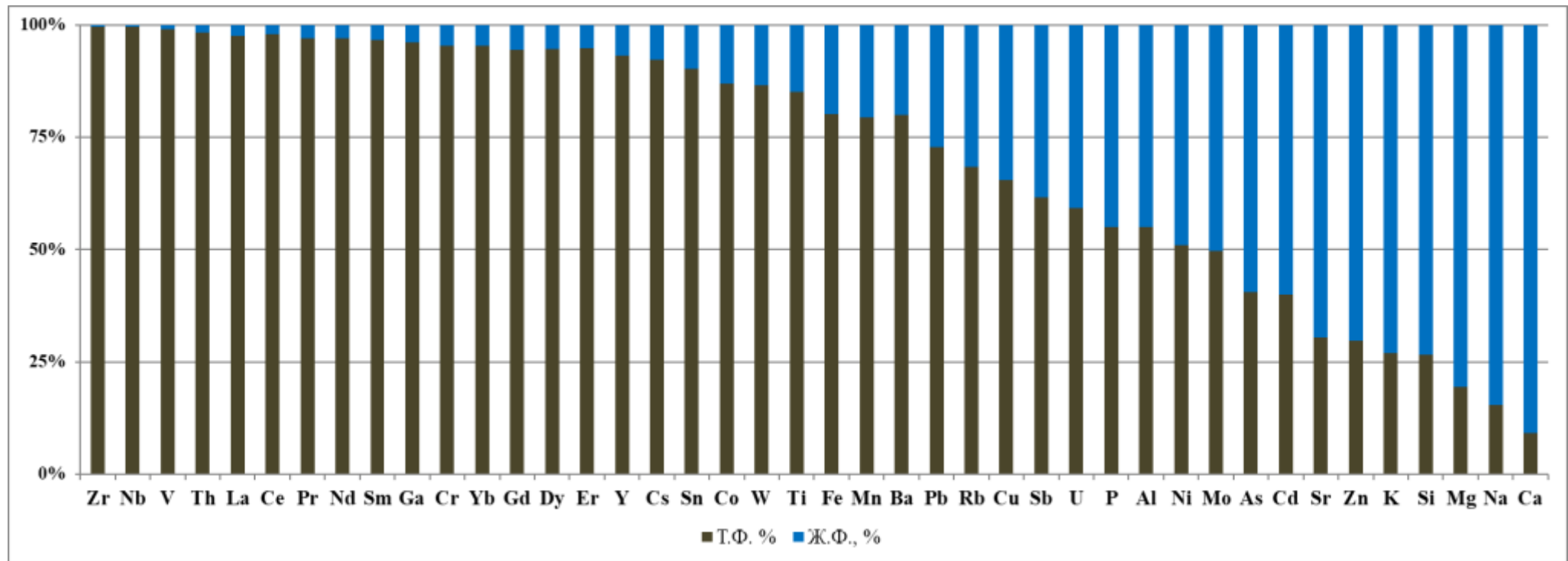


Рисунок 5.15 – Балансовое соотношение химических элементов между твердой и жидкой фазы в составе проб снега из окрестностей Омского НПЗ

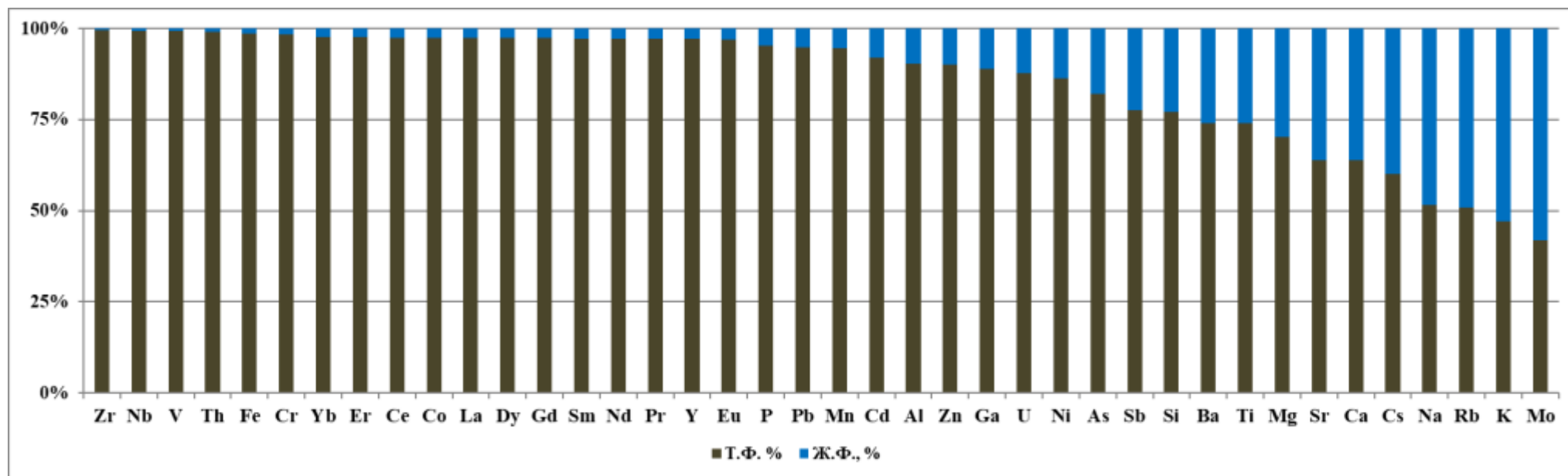


Рисунок 5.16 – Балансовое соотношение химических элементов между твердой и жидкой фазы в составе проб снега из окрестностей Ачинского НПЗ

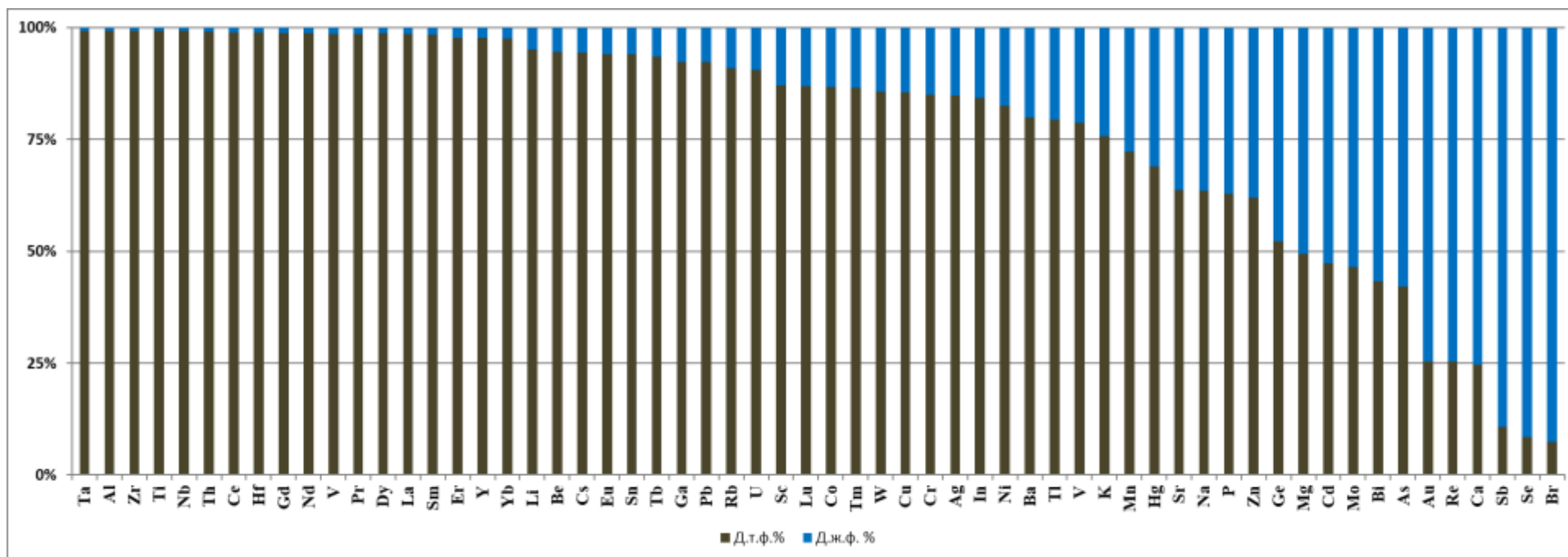


Рисунок 5.17 – Балансовое соотношение химических элементов между твердой и жидкой фазы в составе проб снега из окрестностей Томскнефтехима (рассчитано по данным Таловской, Филимоненко 2013 г, 2015)

Высоко подвижными химическими элементами в снежном покрове из окрестностей Омского НПЗ по данным расчетов коэффициентов подвижности являются Ca, Na, Mg, K, Zn, Sr ($K_{\text{подв}} > 5$), также подвижными элементами в системе «твердая фаза снега – жидкая фаза снега» ($1 < K_{\text{подв}} < 5$) являются Al, Si, P, Ni, Cu, As, Mo, Cd, Sb, U, Pb; средняя подвижность ($0,5 < K_{\text{подв}} < 1$) установлена для Cr, U Mn; а группу инертных химических элементов ($0,04 < K_{\text{подв}} < 1$) составляют остальные элементы (таблица 5.8).

Высоко подвижных химических элементов в снежном покрове из окрестностей Ачинского НПЗ по данным расчетов коэффициентов подвижности не выявлено. Подвижными элементами в системе «твердая фаза снега – жидкая фаза снега» ($1 < K_{\text{подв}} < 5$) являются: Ca, Na, Mg, K, Sr, Mo, Sb; средняя подвижность ($0,5 < K_{\text{подв}} < 1$) установлена для Si, Ti, As, Sb, W; а группу инертных химических элементов ($0,04 < K_{\text{подв}} < 1$) составляют остальные элементы (таблица 5.8).

Высоко подвижными химическими элементами в снежном покрове из окрестностей Томскнефтехима по данным расчетов коэффициентов подвижности являются Ca, Sb, Re, Se, Br, Au ($K_{\text{подв}} > 5$), также подвижными элементами в системе «твердая фаза снега – жидкая фаза снега» ($1 < K_{\text{подв}} < 5$) являются Na, Mg, P, K, Zn, Ge, Mn, As, Sr, Mo, Cd, Hg и Bi; средняя подвижность ($0,5 < K_{\text{подв}} < 1$) установлена для Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Ag, In, Tm, Ba, Lu, W, Tl; а группу инертных химических элементов ($0,04 < K_{\text{подв}} < 1$) составляют остальные элементы (таблица 5.8).

Таблица 5.8– Коэффициент подвижности в системе «твердая фаза снега – жидкая фаза снега»

	<i>Li</i>	<i>Be</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>K</i>
ОНПЗ	0,0	0,0	5,3	10,0	1,2	2,4	2,2	5,4
АНПЗ	0,0	0,0	2,3	1,0	0,3	0,7	0,1	2,7
Томскнефтехим	0,2	0,2	1,9	3,5	0,0	-	2,0	1,1
	<i>Ca</i>	<i>Sc</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>
ОНПЗ	21,6	0,0	0,0	0,4	0,5	0,6	0,1	0,4
АНПЗ	1,4	0,0	0,8	0,07	0,04	0,1	0,0	0,1
Томскнефтехим	10,4	0,5	0,0	0,9	0,6	1,3	0,0	0,5
	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Ga</i>	<i>Ge</i>	<i>As</i>	<i>Se</i>	<i>Br</i>
ОНПЗ	2,5	1,1	6,9	0,1	0,0	3,5	0,0	-
АНПЗ	0,4	0,0	0,3	0,3	-	0,5	-	-
Томскнефтехим	0,7	0,6	2,1	0,3	3,1	4,5	26,3	16,4

окончание таблицы 5.8

	<i>Sr</i>	<i>Y</i>	<i>Zr</i>	<i>Nb</i>	<i>Mo</i>	<i>Ag</i>	<i>Cd</i>	<i>In</i>
ОНПЗ	5,3	0,2	0,0	0,0	4,4	0,0	3,8	0,0
АНПЗ	1,4	0,1	0,0	0,0	3,3	-	0,2	-
Томскнефтехим	1,9	0,1	0,0	0,0	3,9	0,6	3,8	0,6
	<i>Sn</i>	<i>Sb</i>	<i>Cs</i>	<i>Ba</i>	<i>La</i>	<i>Ce</i>	<i>Pr</i>	<i>Nd</i>
ОНПЗ	0,3	2,2	0,2	0,6	0,2	0,1	0,2	0,1
АНПЗ	-	0,7	1,6	0,8	0,1	0,1	0,1	0,1
Томскнефтехим	0,2	6	0,2	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0
	<i>Sm</i>	<i>Eu</i>	<i>Gd</i>	<i>Tb</i>	<i>Dy</i>	<i>Ho</i>	<i>Er</i>	<i>Tm</i>
ОНПЗ	0,1	0,0	0,2	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0
АНПЗ	0,1	0,1	0,1	0	0,1	0,0	0,1	0,0
Томскнефтехим	0,1	0,2	0,0	0,2	0,0	0,2	0,1	0,5
	<i>Yb</i>	<i>Lu</i>	<i>Hf</i>	<i>Ta</i>	<i>W</i>	<i>Re</i>	<i>Au</i>	<i>Hg</i>
ОНПЗ	0,1	0,0	0,0	0,0	0,4	-	0,0	0,0
АНПЗ	0,1	0,0	0,0	0,0	0,6	-	0,0	0,0
Томскнефтехим	0,1	0,5	0,0	0,0	0,6	6,0	10,0	1,6
	<i>Tl</i>	<i>Pb</i>	<i>Bi</i>	<i>Th</i>	<i>U</i>			
ОНПЗ	0,0	1,3	0,0	0,0	1,7			
АНПЗ	0,0	0,1	0,0	0,0	0,3			
Томскнефтехим	0,9	0,3	4,4	0,0	0,4			

примечание: тёмно-оранжевым цветом выделены ячейки с элементами, обладающими высоким коэффициентом подвижности, далее желтым и зеленым – элементы с более низким коэффициентом подвижности, белые – с низким коэффициентом подвижности

Вывод. Рассчитав коэффициенты распределения химических элементов в системе «твердая фаза снега – жидкая фаза снега» в окрестностях Омского, Ачинского НПЗ выявлено, что наибольшим коэффициентом распределения в окрестностях всех исследуемых предприятий обладают элементы V, Zr, Nb, Th. Балансовое соотношение растворенной и нерастворенной форм нахождения химических элементов показало, что более 70 % химических элементов находятся в нерастворенной форме (в твердой фазе снега) в районах исследуемых нефтеперерабатывающих заводов. Для территорий Омского и Ачинского заводов коэффициенты распределения химических элементов в системе «твердая фаза снега – жидкая фаза снега» и балансовое соотношение растворенной и нерастворенной форм нахождения химических элементов рассчитано впервые.

ГЛАВА 6. МИНЕРАЛЬНО-ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ СНЕГА В ОКРЕСТНОСТИ ИССЛЕДУЕМЫХ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Исследование вещественного состава твердой фазы снежного покрова проводилось на основе авторского патента на изобретение № 2229737 от 17 октября 2002 г. (Авторы: Язиков Е.Г., Шатилов А.Ю., Таловской А.В. Способ определения загрязненности снегового покрова техногенными компонентами).

По результатам исследования в пробах снеговой пыли в окрестностях исследуемых нефтеперерабатывающих заводов (в гг. Омска, Ачинска и Павлодар) определяли частицы минерального (природного) и техногенного происхождения (таблица 6.1). Минеральные частицы или частицы природного происхождения – были представлены кварцем, полевым шпатом, слюдой, растительными остатками. Техногенные частицы могут быть представлены выбросами предприятий различных отраслей, расположенных на территории исследования и за ее пределами, средствами протигололедного характера и т.п. В пробах твердой фазы снега из окрестностей исследуемых заводов были определены такие техногенные частицы: частицы сажи, угля, шлака, золы, карбонатные образования, синтетические волокна, алюмосиликатные и металлические микросферулы.

Таблица 6.1 - Вещественный состав проб твердой фазы снега в зоне влияния нефтеперерабатывающих заводов (%)

Тип частиц	Исследуемые зоны влияния заводов		
	Омский НПЗ	Ачинский НПЗ	Павлодарский НПЗ
Минеральные частицы (природного происхождения)	23	49	35
Кварц	10	20	14
Биогенные частицы (растения и т.п.)	5	5	9
Полевой шпат	7	25	7
Слюда	-	1	1
Частицы техногенного происхождения	77	51	65
Алюмосиликатные микросферулы	25	7	3
Металлические микросферулы	15	10	9
Частицы сажи, угля	10	7	28
Частицы шлака, золы	15	10	15
Карбонаты	5	10	5
Синтетические волокна (волокнистые частицы)	7	7	5
Всего (%)	100	100	100

С помощью стереоскопического бинокулярного микроскопа можно выявить только приблизительный состав твердой фазы снега. Для более детального изучения состава проб твердой фазы снега необходимо исследовать частицы под электронным микроскопом с элементным анализом. Необходимо отметить, что для проб всех исследуемых районов характерен приближенно-общий вещественный состав с различающимся процентным соотношением между собой (рисунок 6.1)

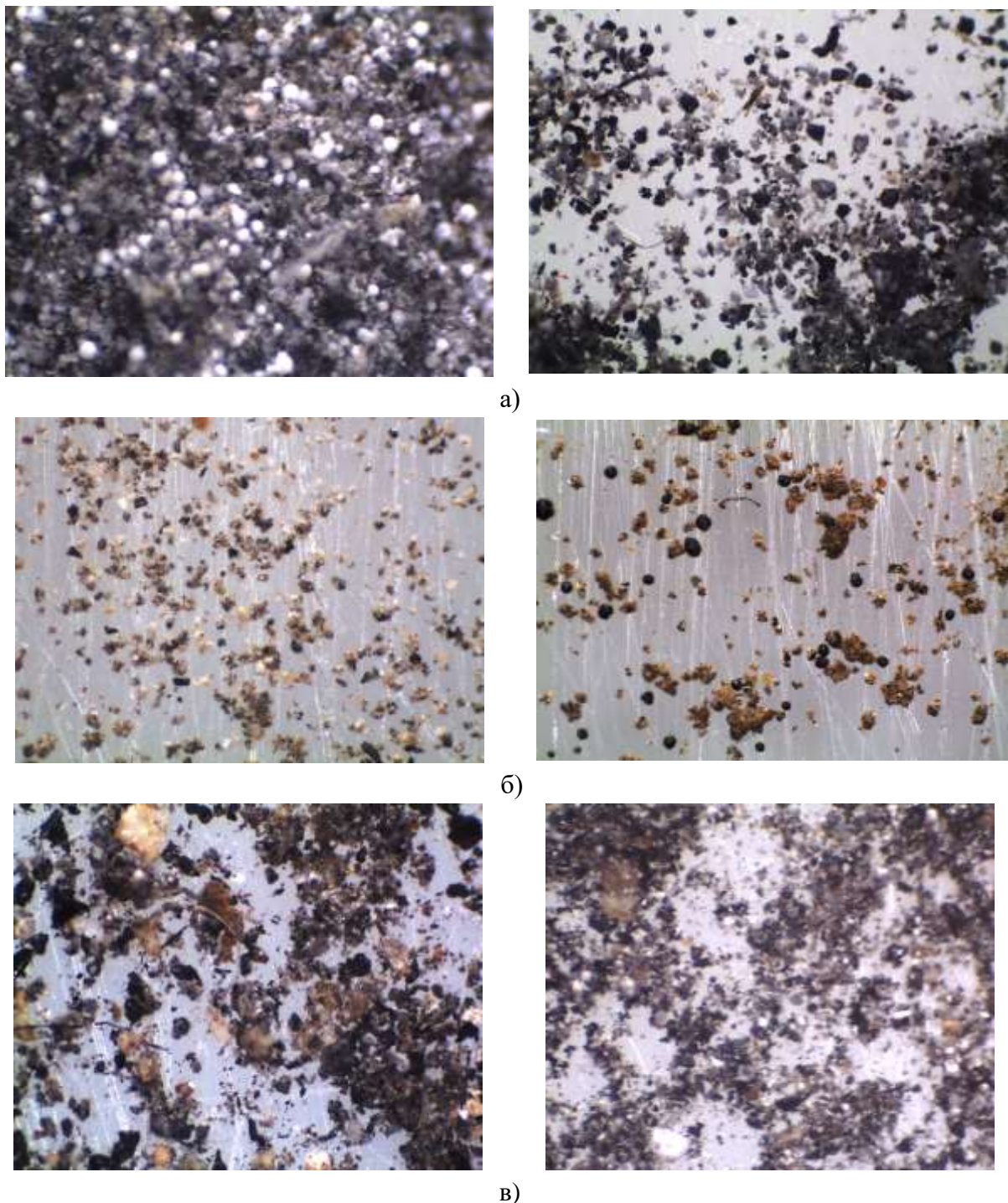


Рисунок 6.1 - Минеральная взвесь (общий вид) из образцов твердой фазы снега, отобранного из окрестностей: а) Омского, б) Ачинского и в) Павлодарского НПЗ. Увеличение $\times 20$

Во многих пробах снеговой пыли частицы сажи, шлака покрывали многие другие частички. Преобладающими частицами во всех исследуемых образцах являлись частицы техногенного происхождения, процентный состав частиц во всех исследуемых образцах был разным (таблица 6.1).

Так, из общего вида образцов твердой фазы снега (рисунка 6.1) видно, что более 50% составляют техногенные частицы. Однако, в пробах снеговой пыли из окрестностей Ачинского НПЗ частицы техногенного и минерального происхождения примерно находятся в равном процентном соотношении, это обусловлено наличием одного промышленного объекта (Ачинского НПЗ) в районе исследования.

Также по данным рентгеноструктурного анализа с последующей расшифровкой дифрактограмм с использованием ПО Diffraс.eve установлено, что в пробах твердой фазы снежного покрова из окрестностей Омского НПЗ 61 % содержится муллита (таблица 6.2). Муллит в виде алюмосиликатных полых микросферул (рисунок 6.2) преимущественно имеет техногенное происхождение (Кизильштейн, 2002), образующиеся при сжигании топлива (углей). Муллит может входить в состав сферических формирований с выбросами объектов теплоэнергетики (Сокол и др., 2001). Также в пробах твердой фазы снега из окрестностей всех исследуемых НПЗ установлены такие минералы как кварц и альбит, что было выявлено при микроскопическом изучении проб.

Таблица 6.2 – Минералогический состав твердой фазы снега в окрестностях исследуемых НПЗ по данным рентгеновской дифрактометрии, %

Минералы	Исследуемые зоны влияния заводов		
	Омский НПЗ	Ачинский НПЗ	Павлодарский НПЗ
Кварц	29,4	28,8	64,7
Альбит	7,2	14,5	8,8
Мусковит	-	-	26,5
Муллит	61,4	-	-
Цеолит	2	-	-
Кальцит	-	40	-
Анортоклаз	-	11,7	-
Клинохлор	-	5	-
<i>Сумма, %</i>	100	100	100

Муллит – самое высокотемпературное соединение Al_2O_3 с SiO_2 , часто с примесями Fe, Na, K, Ti. Данный минерал присутствовал во всех пробах твердой фазы снега исследуемых заводов, однако в снеговой взвеси из окрестностей Омского и Ачинского завода их встречалось значительно больше, по сравнению со снеговой взвесью из окрестностей Павлодарского НПЗ.

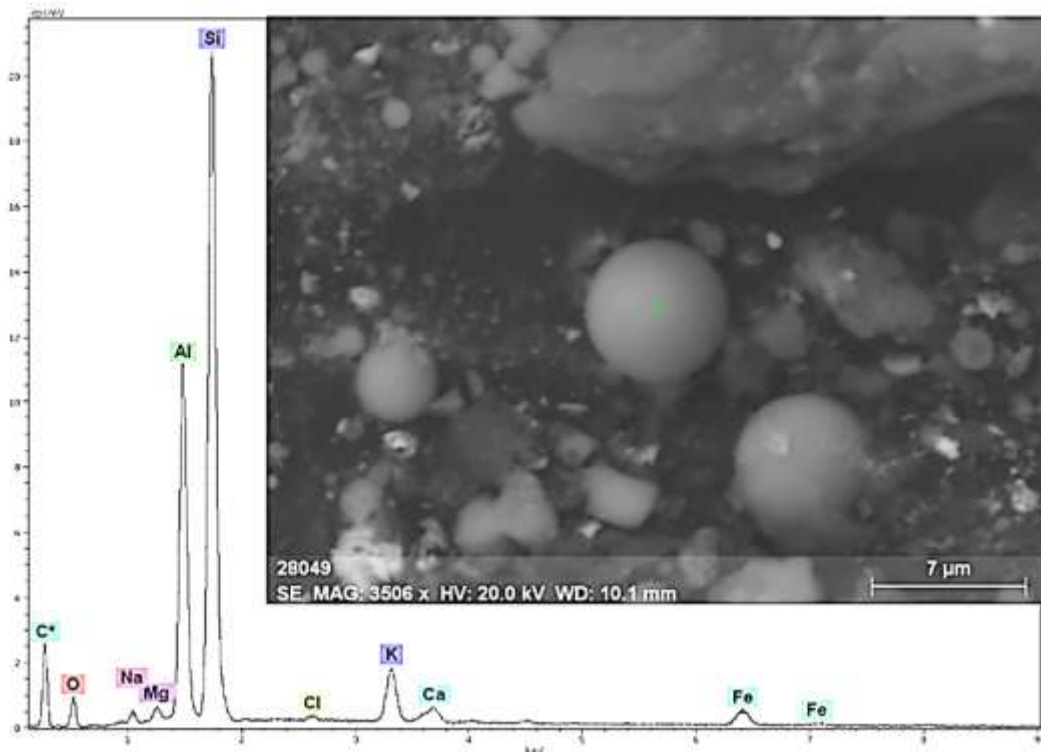


Рисунок 6.2 – Аллюмосиликатная сферула (% масс: Si-50, Al-23, O-9, Fe-8, Ca-3, K-8) в твердой фазе снега из окрестностей Омского НПЗ

Все чаще стал использоваться метод сканирующей электронной микроскопии при исследовании аэрозольных частиц, твердых атмосферных выпадений, осажденных на снежный покров. Многими исследователями данный метод применяется для выявления возможной природы происхождения аэрозолей, также элементного состава или минеральной формы нахождения твердых частиц. Широкую популярность подобных работ получили на Урале (Удачин, 2005; 2011), в Сибири (Ильенок, 2016; Янченко и др., 2014; Talovskaya et al., 2017), на дальнем Востоке (Голохваст и др., 2013; 2014) и другие. Некоторые работы включают детальные исследования гранулометрического состава, устанавливая размерность и удельную поверхность частиц, что является весьма важным в экологическом аспекте. Значительный вклад в такие новые исследования внесли группы авторов Дальнего Востока (Голохваст, 2014; Янькова и др., 2014), известны Новосибирска (Артамонова и др., 2007), Москвы (Шевченко и др., 2016), Иркутска (Янченко и др., 2014) и других.

В данном исследовании был применен анализ электронной микроскопии с целью анализа возможных форм нахождения элементов и дополнения к геохимической характеристике твердой фазы снега в районах исследуемых нефтеперерабатывающих заводов. На данных территориях,

прилегающих к нефтеперерабатывающим заводам, будет впервые изучен микроминеральный состав твердой фазы снега. При использовании метода сканирующей электронной микроскопии выявлено значительно больше микроминеральных фаз различных элементов в исследуемых образцах твердой фазы снега. Зафиксированные особенности содержания химических элементов в пробах твердой фазы снега из окрестностей всех исследуемых НПЗ (по методу ИНАА и ИСП) находят отражение в их минеральновещественном составе (именно наличии микроминеральных фаз). Установлены минеральные формы нахождения элементов, обнаруженные в пробах снеговой пыли из окрестностей всех исследуемых нефтеперерабатывающих заводов. Также выявлены некоторые особенности по микрофазам, содержащие различные элементы, в образцах твердой фазы снега для каждого исследуемого НПЗ. А частицы снеговой взвеси имеют разный состав. В таблице 3 показано более 40 элементов, обнаруженных в составе частиц твердой фазы снега исследуемых окрестностей заводов. О и Al были обнаружены более чем в 85% из всех проанализированных частиц. В пробах из окрестностей Омского НПЗ Si, Fe (72 %) установлены более, чем в 50 % проанализированных частиц, Na, Mg, Ca, и Fe, K, S, P, La, Ce - в 25 %. В твердой фазе из окрестностей Ачинского НПЗ Si, Ca, Fe содержатся более, чем в 50 % проанализированных частиц, Na, Mg, S и Ti – в 25 % исследованных частиц. Ni-примеси были обнаружены в 20% анализируемых частиц, а V – в 10 %. Твердая фаза снега из окрестностей Павлодарского НПЗ характерна наличием Al, Si, Fe более, чем в 50 % изученных частиц, Si, S – в 25 % проанализированных частиц. Zn и Cr были обнаружены в 20 и 13 % соответственно всех анализируемых частиц.

Также в пробах твердой фазы снега каждого исследуемого района НПЗ идентифицированы частицы, содержащие разные элементы-примеси в составе, что может характеризовать особенности состава выбросов в окрестности каждого исследуемого района завода.

Установлены некоторые минеральные формы нахождения химических элементов в составе твердой фазы снега из окрестностей всех исследуемых НПЗ. В таблице 6.3 отображены основные минералы или Me/элемент-содержащие фазы в анализируемых частицах твердой фазы снега с учетом % встречаемости каждого.

Присутствующие пики элементов C, Al, Si и O в энергодисперсионных спектрах частиц с самородным или различным интерметаллическим составом, и имеющиеся завышенные пики (интенсивности) данных элементов в спектрах других типов минеральных частиц связаны с параметрами проведения исследований: напыление исследуемых образцов твердой составляющей снега (взвеси) углеродом во избежание накопления электрического заряда на поверхности образца. При исследовании малых размеров частиц в образце в режиме обратно-

рассеянных электронов в низком вакууме спектры записываются с области, захватывающей и «матрицу» образца.

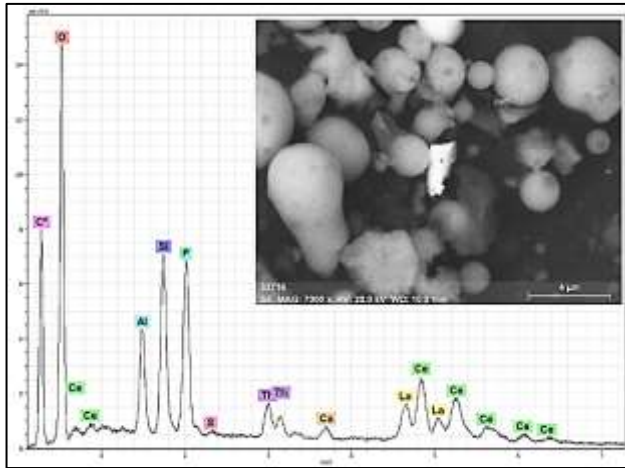
Таблица 6.3 – Минеральные фазы в твердой фазе снега в окрестностях Омского, Ачинского и Павлодарского НПЗ

Минерал/элемент-содержащие фазы	Исследуемые территории НПЗ		
	Омский завод (n=60)	Ачинский завод (n=55)	Павлодарский завод (n=65)
РЭ/РЗЭ - фосфаты (?)	+ O-Al-Si-P		
	+++	++	++
РЭ/РЗЭ - оксиды (?)	+ O-Al-Si		
	+++	+	-
Бадделеит (?)	+	-	+
Галенит (?)	+++	+	-
Хромат (?); Cr	+	+	+++
Пирит (?)	++	+	+++
Ильменит (?)	++	++	++
Халькопирит (?)	++	-	+++
Цинкит	++	-	++
Сфалерит (?)	-	-	++
Барит (?)	-	+	+++
Арсенопирит	-	+	-
WO _x	++	-	-
V-содержащие фазы	O-Al-Si +		
	+	++	+
Ni-содержащие фазы	+	++	-
Sn-содержащие фазы	-	+	+(Cu)
Au-Ag-Cu	-	+	-
Акантит (?)	-	-	+

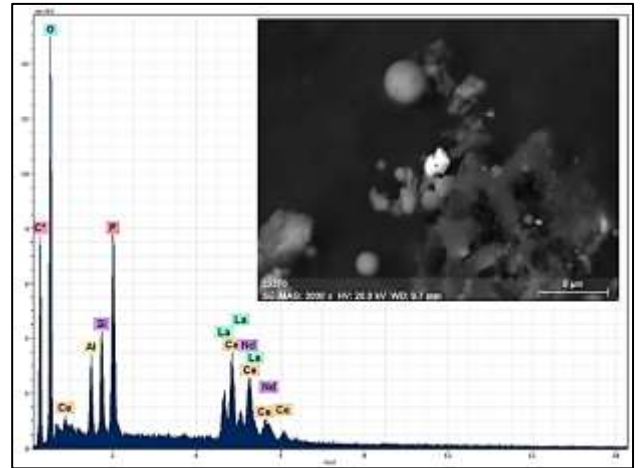
Примечание: +++ - часто встречаемые, ++ - средне встречаемые, + - редко или единично встречаемые частицы

Для всех районов исследования НПЗ характерно наличие в пробах твердой фазы снега микрочастиц, в составе которых содержатся редкоземельные элементы, преимущественно в форме фосфатов. Причем в пробах из района Омского НПЗ таких минеральных фаз обнаружено значительное количество, чем в пробах из других районов исследования НПЗ. Для района

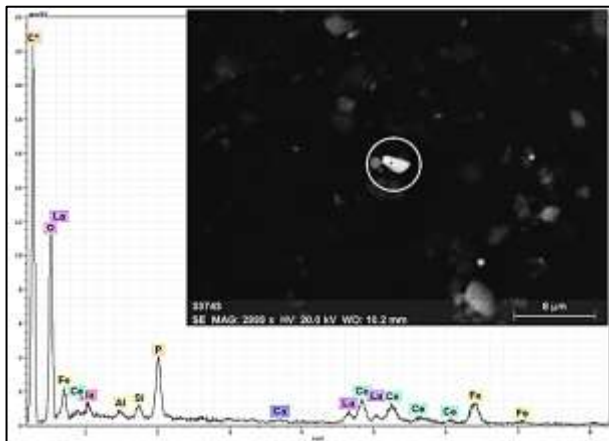
Омского НПЗ характерны минеральные микрочастицы, в составе которых La, Ce, с их средним ≈ 14 и 25 мас.% во всех проанализированных пробах соответственно (рисунок 6.3, а,б). Как видно, такие частицы содержат еще микровключения Fe, Nd-Pr, Nd-Th. Также редкоземельные и редкие элементы, возможно, находятся в форме карбонатов или их оксидов (рисунок 6.3, б) с размером от 1 до 4 мкм строгой округлой формы (рисунок 6.3, б) или более бесформенной вытянутой формой. Тогда как в твердой фазе снега из окрестностей Ачинского НПЗ преимущественно «итриевые» и «цериевые» частицы (из класса РЗЭ/РЭ-содержащих) с их средним ≈ 35 и 19 масс.% соответственно в обнаруженных частицах (рисунок 6.3 в, г). Также в состав этих минералов входят микровключения Nd-Fe-Ti; а микрофазы Nd-Pr-Zr-Th-Sr-Ti-Ca и Zr-43, Th-Hf-Ce-U-Ti-Ca (рисунок 6.3, г) находятся в оксидной форме (?) с размером от 2 до 5 мкм. В пробах твердой фазы снега из окрестностей Павлодарского НПЗ идентифицированы частицы РЗЭ (рисунок 6.3, д) только в форме фосфатов (?): La-Ce с микровключением Zn и Ce-Nd-Y-Gd-Sm-Dy-Er размером $\approx 2-3$ мкм.



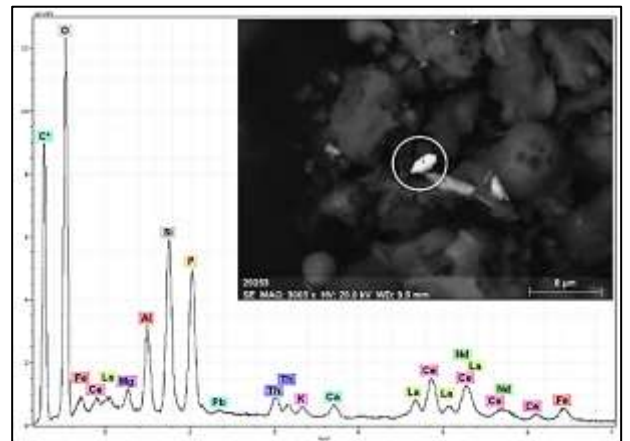
(% масс: La-14, Ce – 22, Th – 6, P – 9, O - 36)



(% масс: La-13, Ce – 24, Nd -8, P -12, O -32)



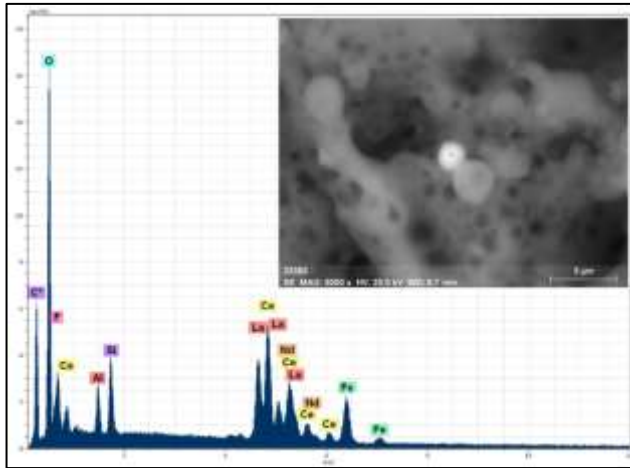
(% масс: La-8, Ce – 22, Fe – 15, P – 7, O - 41)



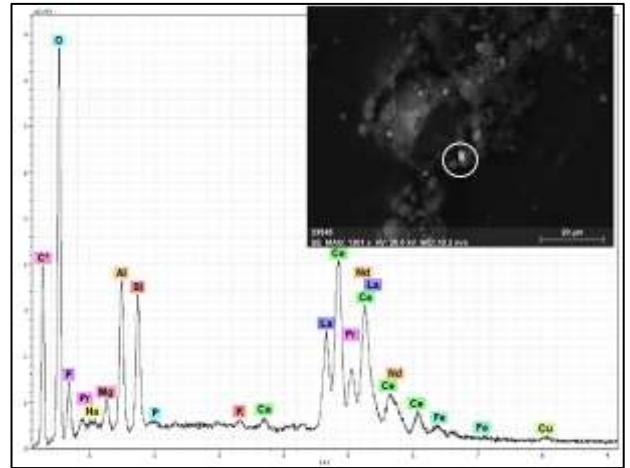
(% масс: La-6, Ce – 14, Nd -5, Th – 4, Fe – 3,
Pb – 2, P – 8, O - 40)

а) фосфаты (?) РЗЭ/РЭ

продолжение рисунка 6.3

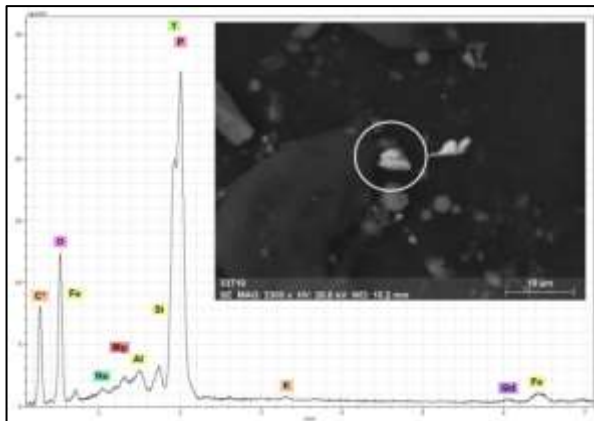


(% масс: La-22, Ce-33, Nd-0,4, Fe -10, O -27)

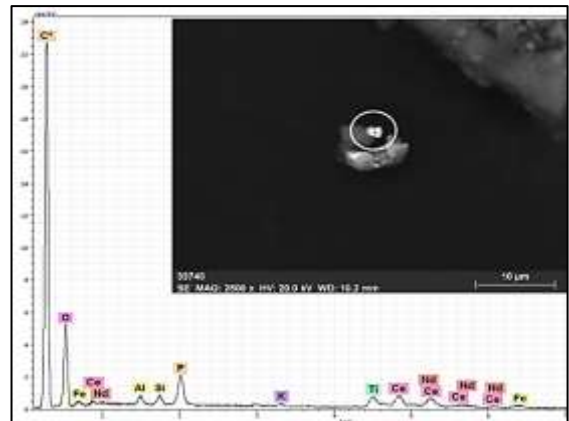


(% масс: La-15, Ce - 31, Nd - 8, Pr - 3, F - 2,
Fe - 0,8, Cu - 0,8, O - 19)

б) оксиды (?) PЗЭ/РЭ

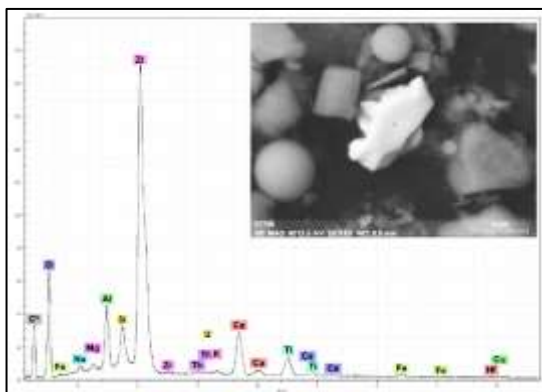


(% масс: Y-35, Gd - 3, Fe - 3, P - 15, O - 40)
(ксенотим ?)

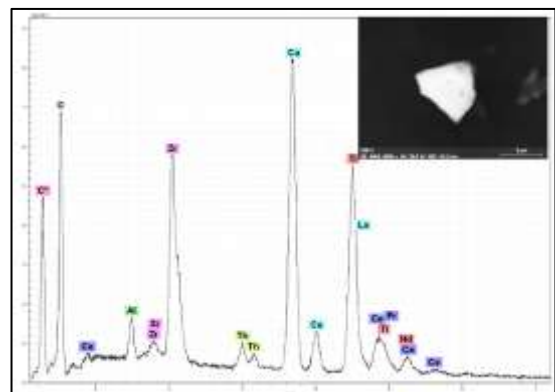


(% масс: Ce-21, Nd - 10, Ti - 8, Fe - 4, P - 7, O - 45)
(монацит ?)

в) фосфаты (?)



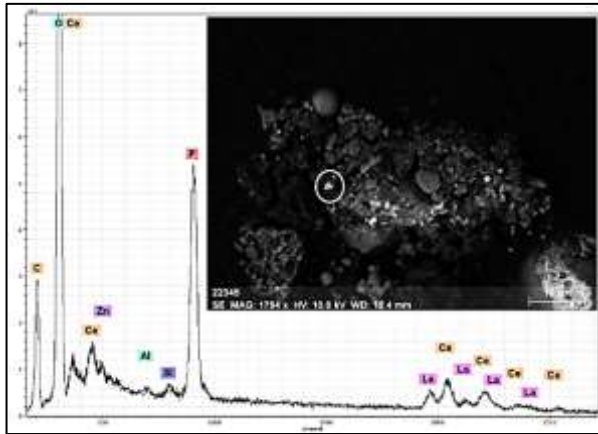
(% масс: Zr-43, Th-1,2, Hf-0,7, Ce-0,4, U-0,4, Ti-5,
Ca-8, O - 34)



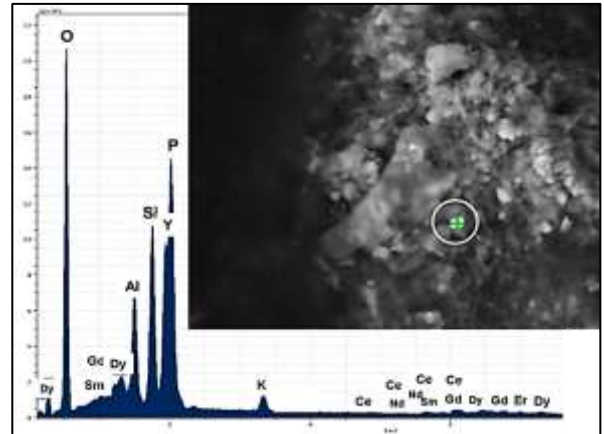
(% масс: Zr-14, Ce -6, La-1,5, Th-2,8, Nd-1, Pr-0,4,
Ti-18, Sr-0,4, Ca-18, O - 39)

г) оксиды (?)

окончание рисунка 6.3



(% масс: La-15, Ce – 32, Zn – 2, P – 15, O - 27)

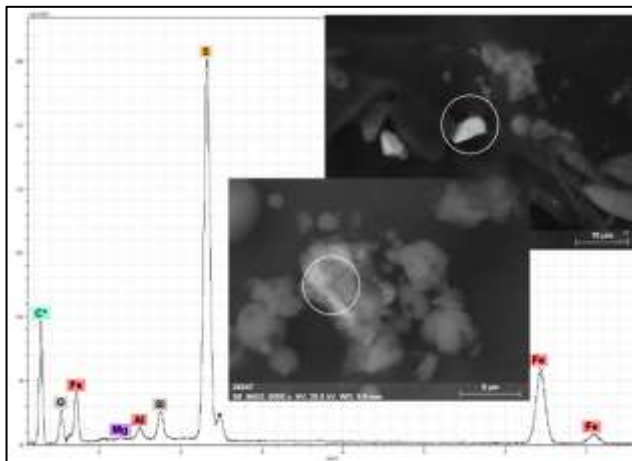


(% масс: Y-15, Dy-5, Gd – 3, Er-2, Sm-0,8, Ce-0,5, Nd-0,3, P – 9, O - 46)

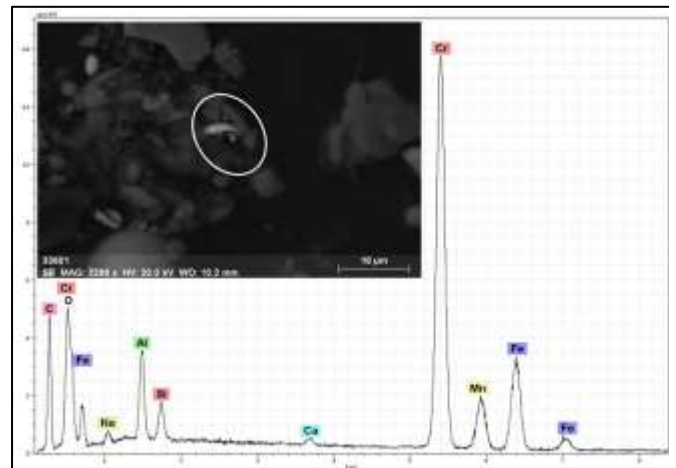
д) фосфаты (?)

Рисунок 6.3 – Снимки частиц (с РЗЭ/РЭ в составе) и их энергодисперсионные спектры в твердой фазе снега из окрестностей: а) б) – Омского НПЗ; в), г) – Ачинского НПЗ; д) – Павлодарского НПЗ

Также к общим микроминералам (обнаруженные в пробах твердой взвеси снега всех районов НПЗ) можно отнести хром-содержащие фазы (?), пирит (?), самородное Fe, ильменит (?) или Ti-Fe-содержащие фазы (рисунок 6.4)

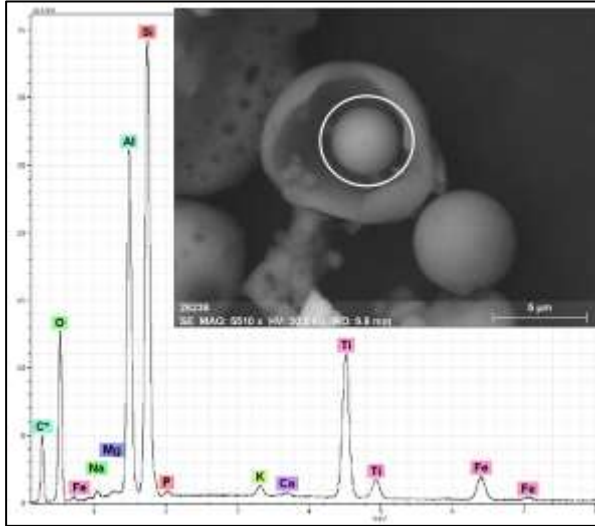


(% масс: Fe – 45, S - 50) (пирит ?)

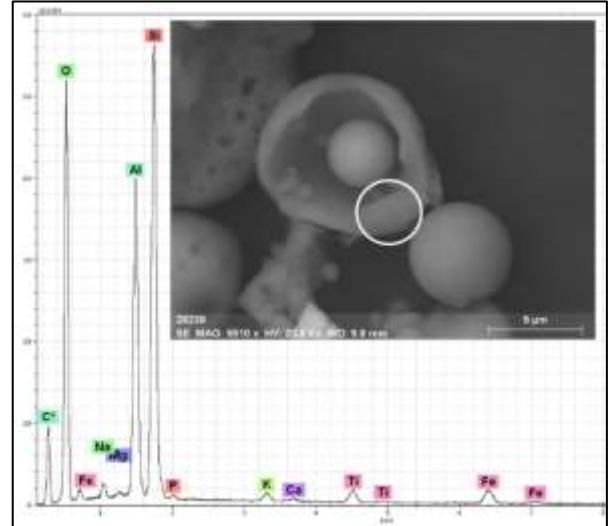


(% масс: Cr-44, Fe-17, Mn-0,3) (хромит)

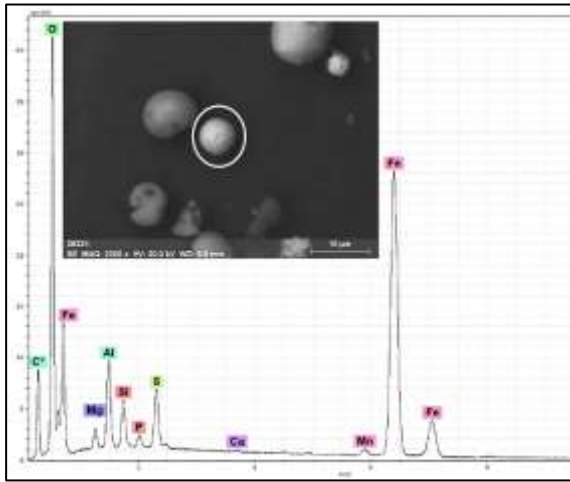
продолжение рисунка 6.4



(% масс: Ti-18, Fe-5, Si-22, Al-17, O-37)
(рутил ?)

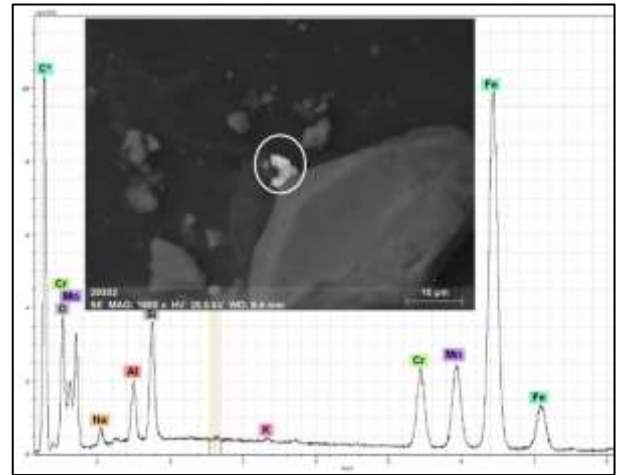


(% масс: Ti-2, Fe-3, Si-22, Al-17, O-53)

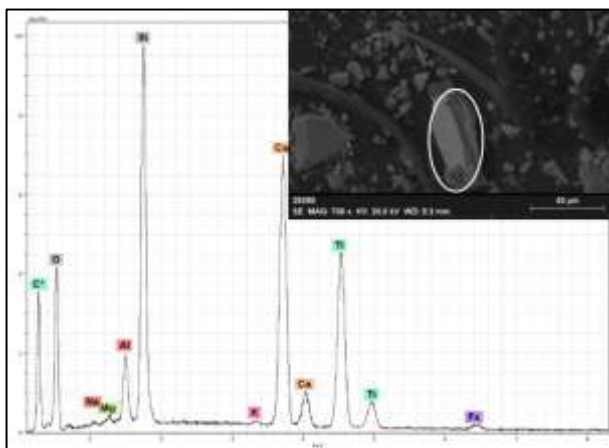


продолжение рисунка 6.4

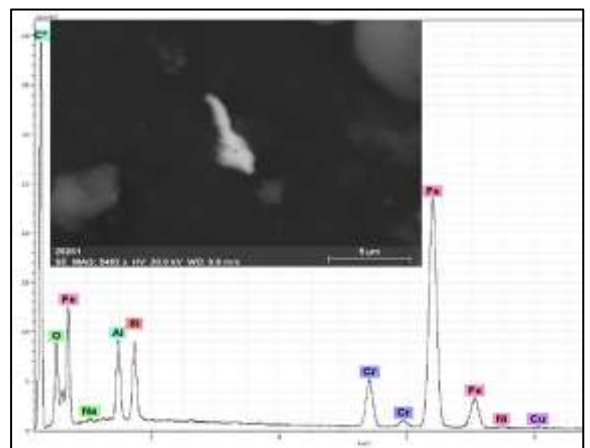
(% масс: Fe-54, S-3, Mn-1, Al-5, Si-2, O-33)



(% масс: Fe-61, Mn-12, Cr-7)



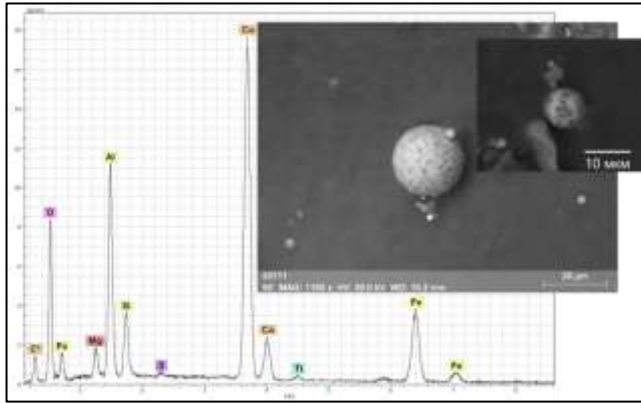
(% масс: Ti-20, Ca-20, Fe-0,8, O-42, Al-3, Si-14)



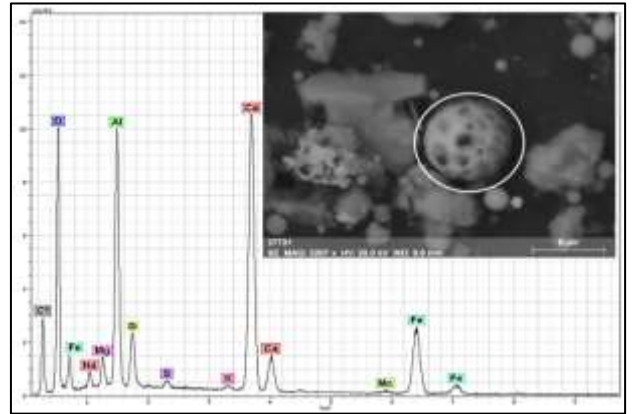
(% масс: Fe-70, Cr-8, Cu-0,8, Ni-0,6)

a)

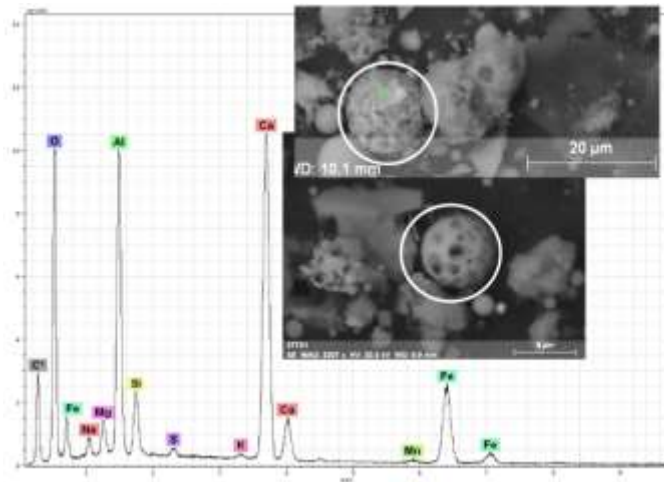
продолжение рисунка 6.4



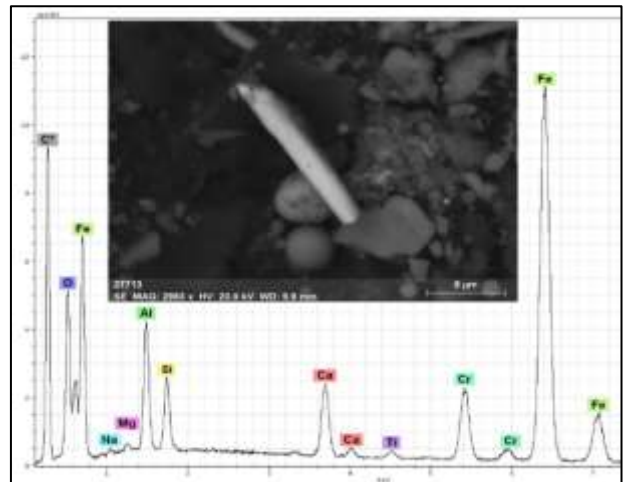
(% масс: Fe-19, Ti-0,4, Ca-29, Si-3, Al-10, O-38)



(% масс: Fe-15, Mn-0,4, Ca-22, Si-2, Al-11, O-46)

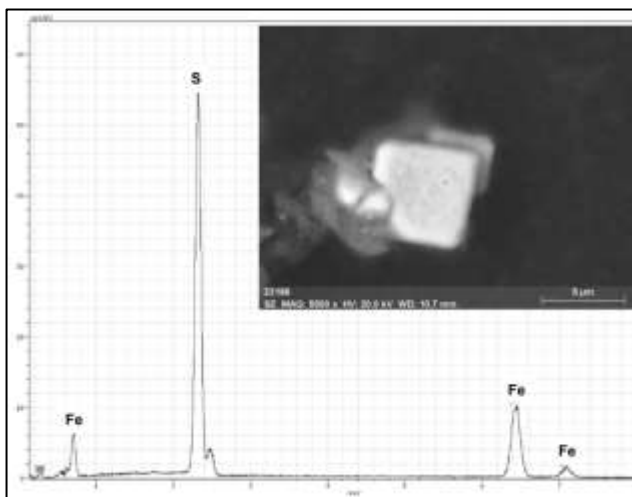


самородное Fe (% масс: Fe-96, с Ti-0,8, Mn-0,5, Ca-1)

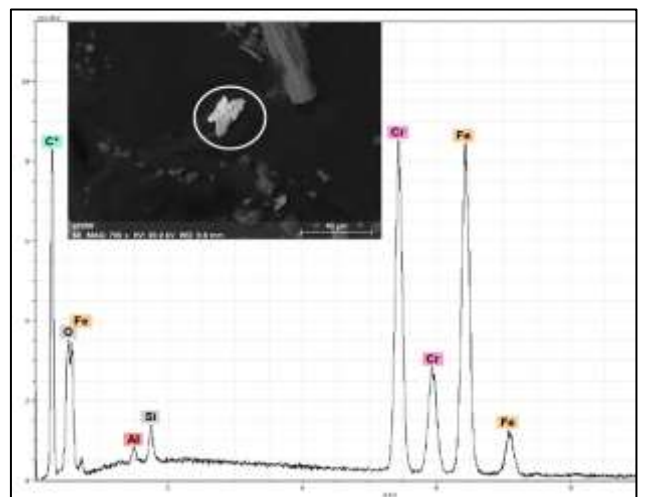


(% масс: Fe-67, Cr-7, Ti-0,6, Ca-5)

б)

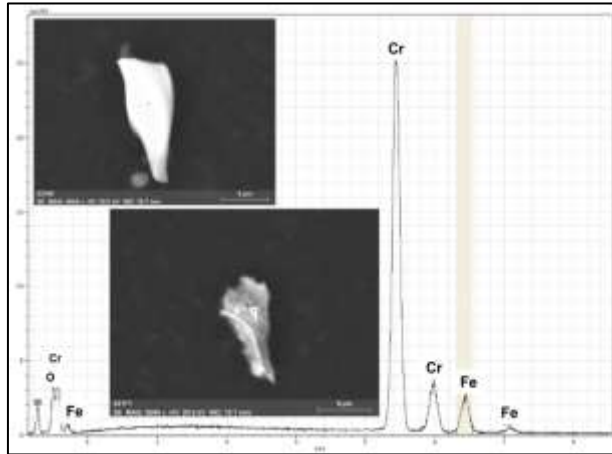


(% масс: Fe – 43, S – 49, нурит?)

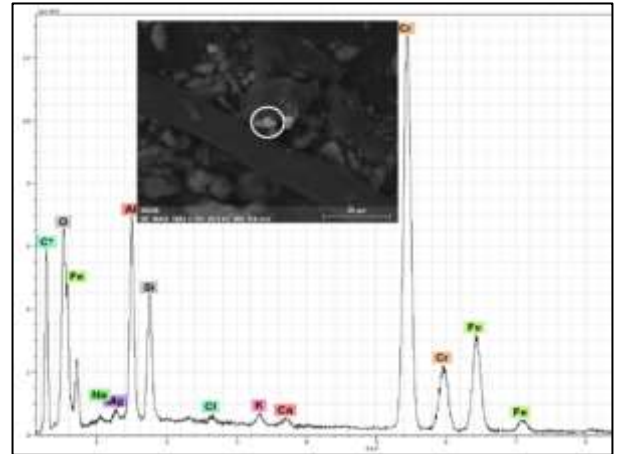


(% масс: Fe-51, Cr-31)

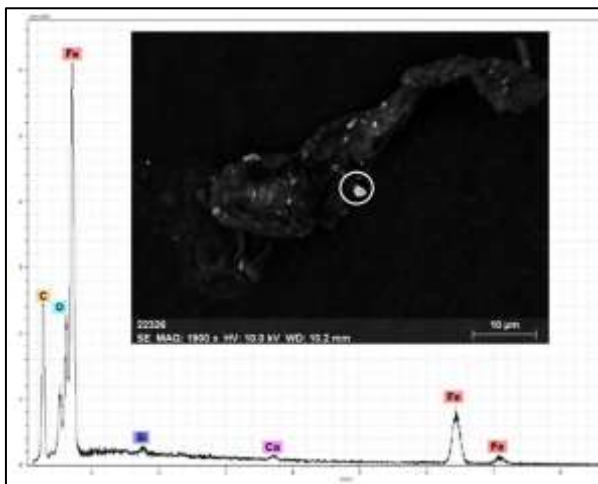
окончание рисунка 6.4



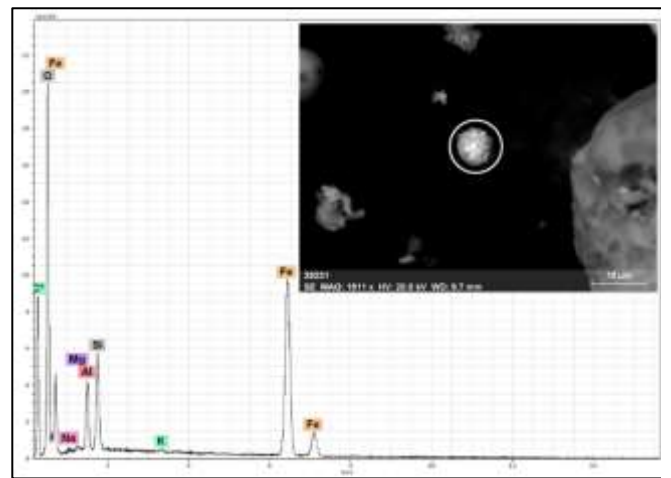
(% масс: Cr-76, Fe-12)



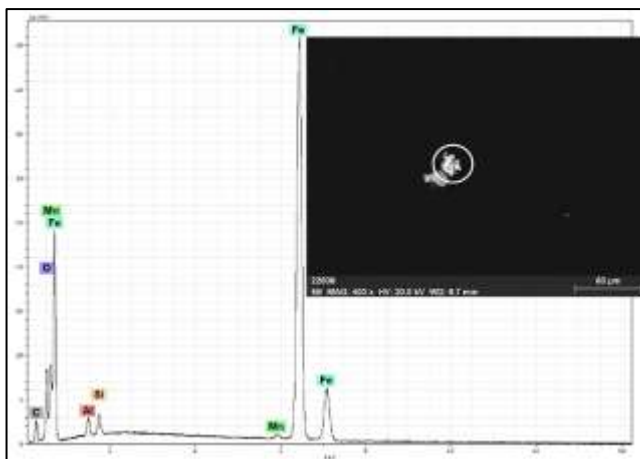
(% масс: Cr-55, Fe-20)



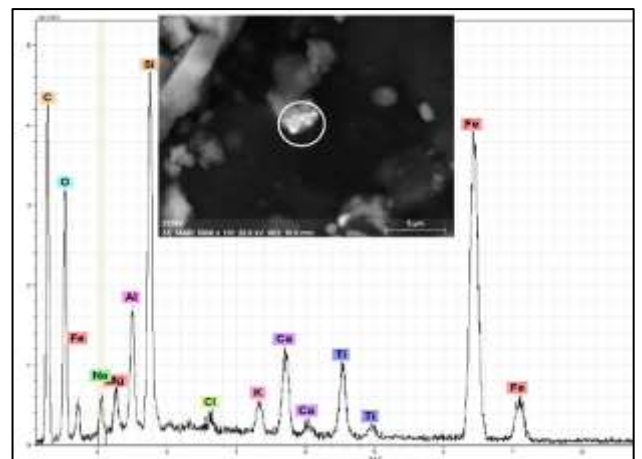
(% масс: Fe-45, O-46)



(% масс: Fe-50, O-41)



самородное Fe (% масс: Fe-80, Mn-4)



(% масс: Fe-26, Ti-3, Ca-3, Si-6, Al-3, O-48)

в)

Рисунок 6.4 – Снимки частиц (с Fe; Cr; Ti в составе) и их энергодисперсионные спектры в твердой фазе снега из окрестностей: а) – Омского НПЗ; б) – Ачинского НПЗ;

в) – Павлодарского НПЗ

Характерные техногенные сферулы с высоким содержанием Са % по массе (рисунок 6.4, б) в твердой фазе снега в окрестности Ачинского завода обнаружены в значительном количестве, по сравнению с другими исследуемыми образцами. Это может быть обусловлено производством глинозема (спекания известняка и нефелиновых руд в трубчатых печах) на Ачинском глиноземном комбинате, расположенного в южной части г. Ачинска, на расстоянии 25 км от нефтеперерабатывающего завода. При этом, элемент Са в составе проб, как и твердой, так и жидкой фазах был зафиксирован в повышенном содержании, что может говорить о влиянии выбросов крупного глиноземного комбината г. Ачинска. Обнаруженные сферулы с подобной морфологией поверхности диагностированы только в районе Ачинского завода, тогда как в окрестностях других исследуемых НПЗ идентифицированные сферулы имели другую морфологию поверхности частиц (рисунки 6.2, 6.3 б; 6.4, а).

Пробы твердой фазы снега из окрестностей всех исследуемых районов НПЗ характерны наличием микрофаз с включением Fe, Cr, Ti, это возможно, хромиты ($FeCr_xO_x$), пириты (FeS) и самородное Fe ильменит (с составом Fe-Cr-O) или рутилы (Ti-O) с различными примесями. Особенно, обогащена Cr-содержащими и «железистыми» частицами твердая фаза снега из окрестностей Павлодарского НПЗ, обнаруженных в значительном количестве. Что может быть обусловлено влиянием производством хромовых сплавов Аксуского ферросплавного завода, расположенного в 25 км южнее г. Павлодар. Содержание элемента Cr (в мг) в твердой фазе снега было повышенное при сравнении с фоном и кларками, что уже описывалось выше. Также обнаруженные частицы (рисунок 6.4, в) в форме «стружки» имеют преимущественно «хромовый» состав, Fe-Cr, Fe-S и оксидные составы.

Как видно из рисунка 6.4 частицы различны по морфологии. Так, сферула Ti-Fe-Si-Al-O (рисунок 6.4, а) в твердой фазе из окрестностей Омского НПЗ имеет строгую округлую форму с окатанной поверхностью размером 3 мкм, находящейся в «скорлупе» идентичного состава, но с меньшим содержанием % масс Ti и Fe, и сферула Fe-S-Mn-Si-Al-O размером 7 мкм также имеет окатанную «ровную» поверхность. А сферулы Fe-Ti-Ca-Si-Al-O и Fe-Mn-Ca-Si-Al-O в пробах твердой фазы снега из окрестностей Ачинского НПЗ имеют также округлую форму, но с нарушенной структурой или «раскристаллизованной» поверхностью и отличаются содержанием Са по массе 22 и 29 % масс соответственно. Пробы твердой фазы снега из окрестностей Павлодарского НПЗ характеризуются значительным содержанием фаз Fe-S, Fe-O, Fe-Cr состава или так называемыми «железистыми» и «хромовыми» соединениями по сравнению с пробами из окрестностей других исследуемых НПЗ.

В работе (Белозерова и др., 2002) в твердом осадке снега были обнаружены частицы ильменита в г. Ангарске, в котором действует крупный нефтехимический комплекс.

В Хабаровске при изучении снеговой взвеси были под электронным микроскопом представляли были труднодиагностируемые частицы, содержащие сажевые сферулы, металлосодержащие включения (Fe, Pb, Ti, Sr, Ba, Co), которые идентифицированы как техногенные, так и природные (Голохваст и др., 2014), аналогичные частицы были обнаружены и в районе нефтеперерабатывающего завода размером от 10 до 50 мкм.

Частицы «циркониевого» состава были обнаружены в пробах твердой фазы снега из окрестностей Омского и Павлодарского НПЗ (рисунок 6.5)

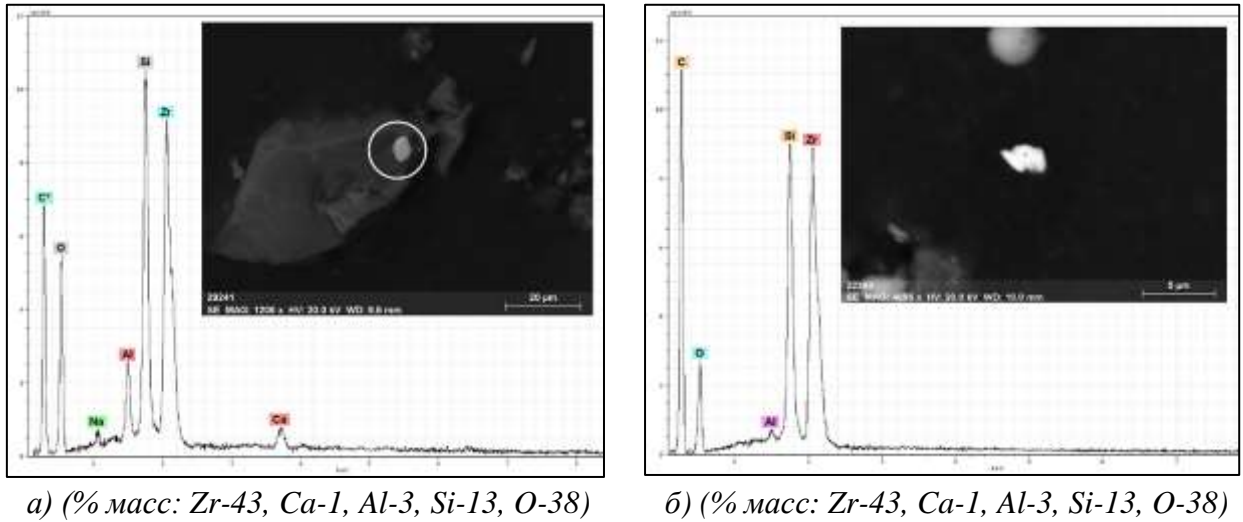
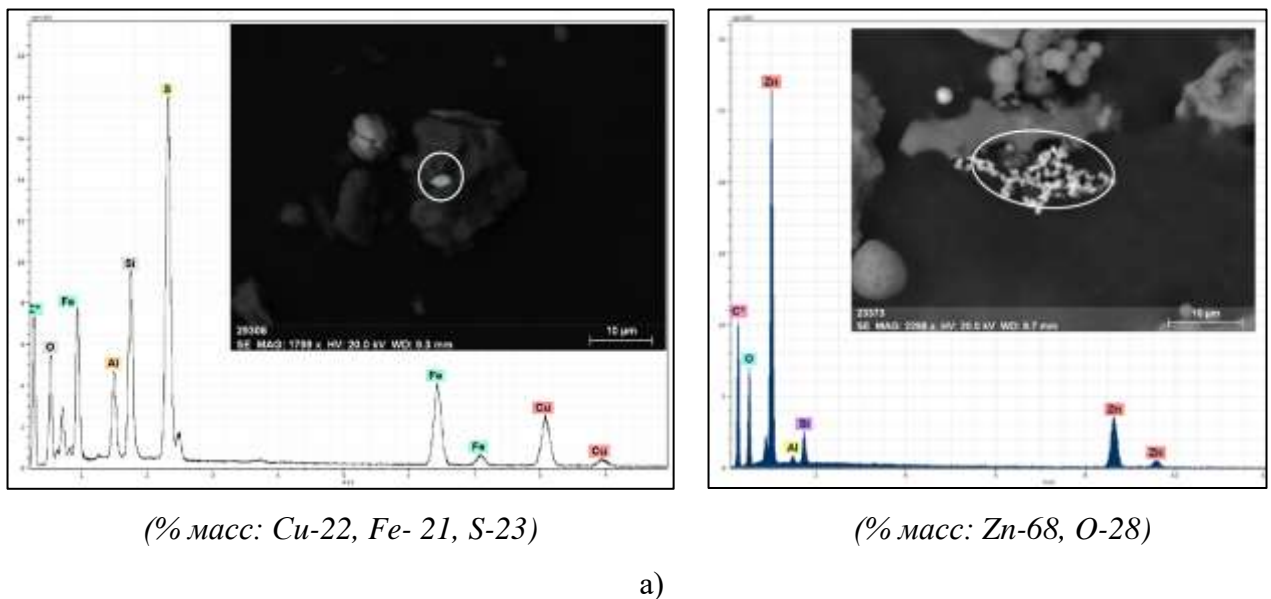
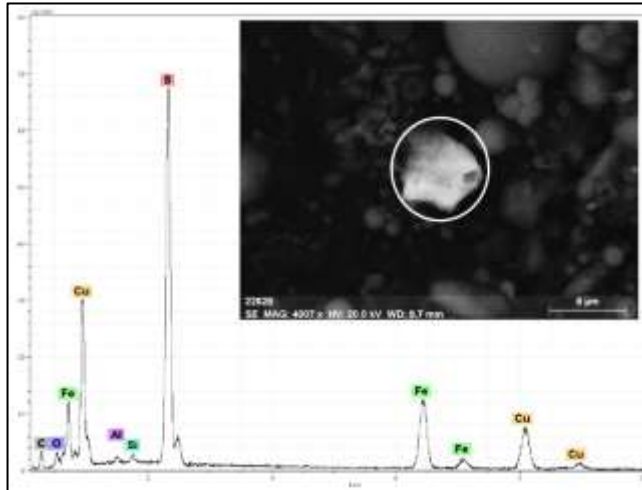


Рисунок 6.5 – Снимки частиц (с Zr в составе) и их энергодисперсионные спектры в твердой фазе снега из окрестностей: а) – Омского НПЗ; б) – Павлодарского НПЗ

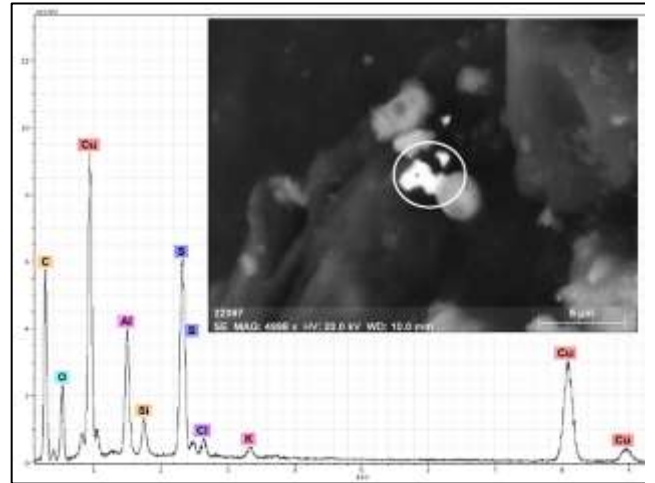
Также для окрестностей Омского и Павлодарского НПЗ характерно наличие халькопирита (?) и микроминеральных фаз с преобладанием Zn, в том числе самородного Zn, сфалерита (?) в составе твердой фазы снега (рисунок 6.6).



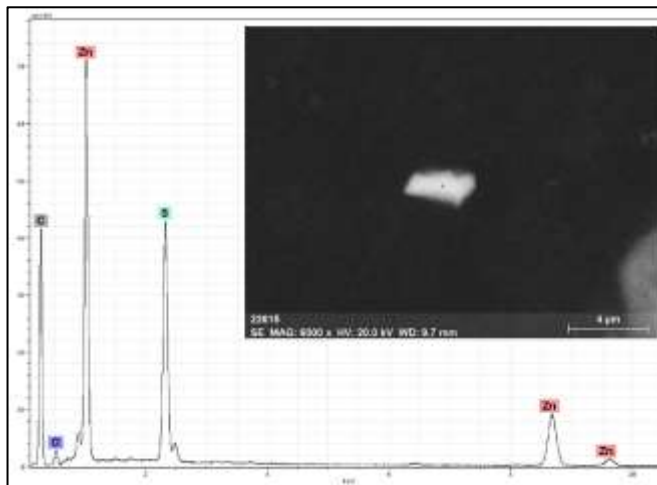
окончание рисунка 6.6



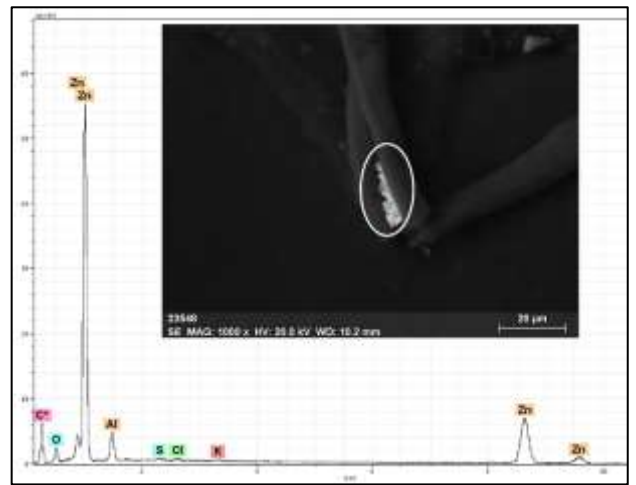
(% масс: Cu-26, Fe- 24, S-29)



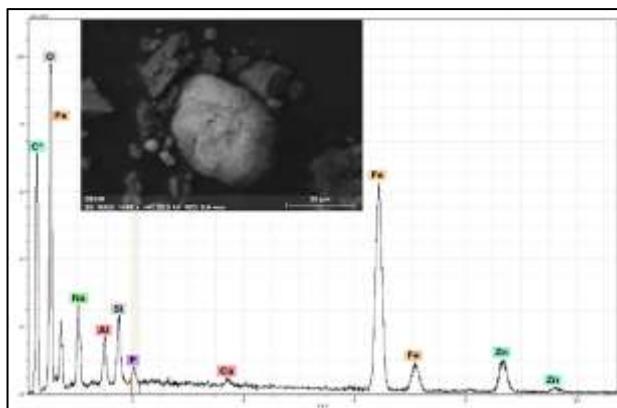
(% масс: Cu-55, S-32)



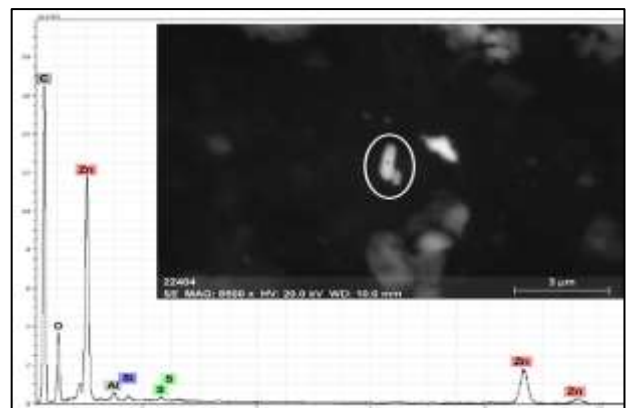
(% масс: Zn-60, S-32)



Самородный Zn (% масс: Zn-86)



(% масс: Fe-42, Zn-15, Al-3, Si-3, O-32)



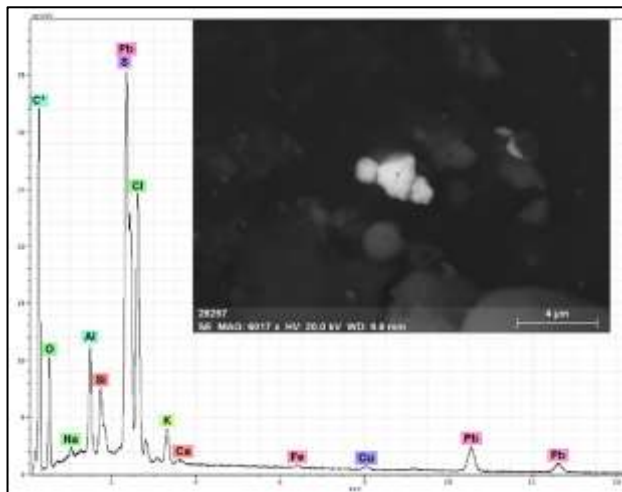
(% масс: Zn-47, O-51)

б)

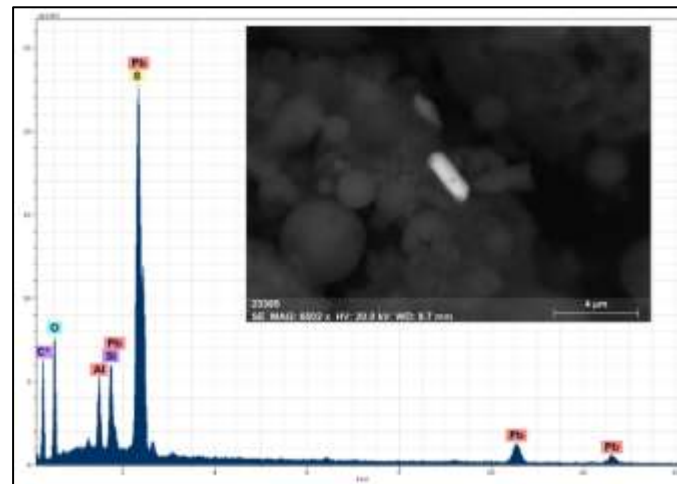
Рисунок 6.6 – Снимки частиц (с Cu; Zn в составе) и их энергодисперсионные спектры в твердой фазе снега из окрестностей: а) – Омского НПЗ; б) – Павлодарского НПЗ

Твердая фаза снега из окрестностей Павлодарского НПЗ отличается значительным содержанием Cu, Zn – содержащих фаз. Cu в твердой фазе снега из окрестностей Омского и Павлодарского НПЗ находится, вероятно, в форме халькопирита, процентное содержание по массе Cu, Fe, S соответствует таковому (рисунок 6.6. бб). Также Cu содержится в сульфидной форме, предположительно, в форме ковеллина в твердой фазе снега района Павлодарского НПЗ. Zn находится в оксидной форме в твердой фазе снега из окрестностей Омского и Павлодарского НПЗ. Дополнительно, в пробах снеговой взвеси района павлодарского НПЗ были идентифицированы частицы сульфидной формы Zn, возможно в форме сфалерита, и также оксидной форме Fe-Zn, с преобладающим содержанием по массе Fe (42 % масс) и самородная форма Zn.

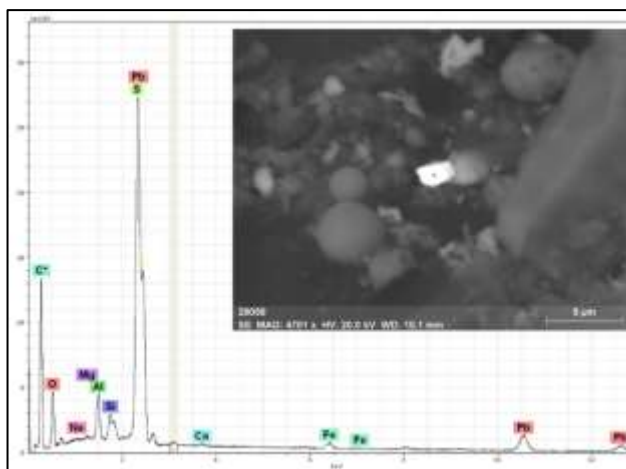
В пробах твердой фазы снега из окрестностей Омского и Ачинского НПЗ обнаружены частицы галенита (?) (оксхлорид Pb) и интерметаллические «никелевые» соединения (рисунок 6.7): Ni-Fe-S (пентландит или железо-никелевый) колчедан, Ni - 53 % масс); Ni-Fe-V (Ni - 17 % масс), Ni-Cr-Fe (Ni - 49 % масс).



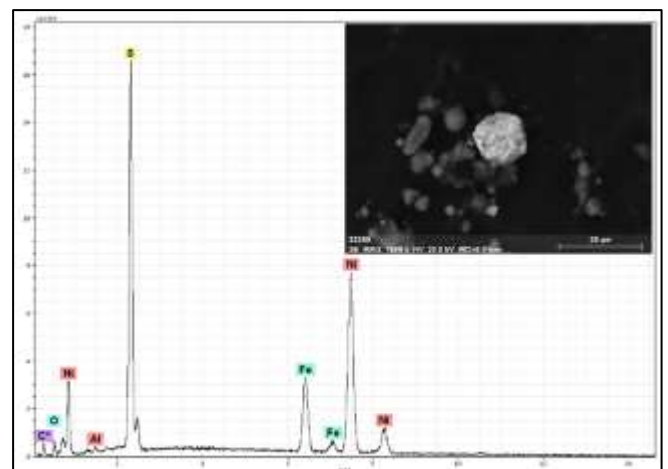
(% масс: Pb-50, Cl-18, O-19)



(% масс: Pb-65, S-5)



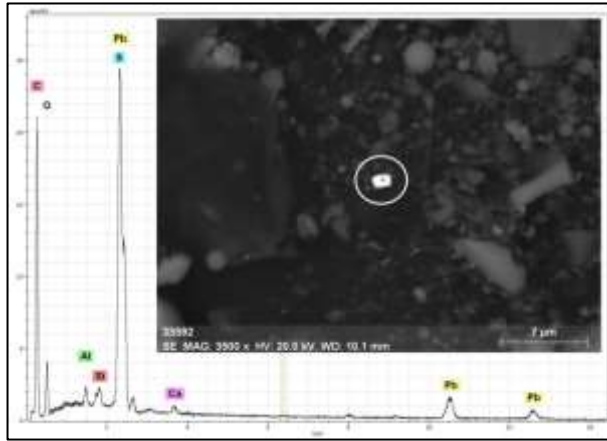
(% масс: Pb-70, S-9)



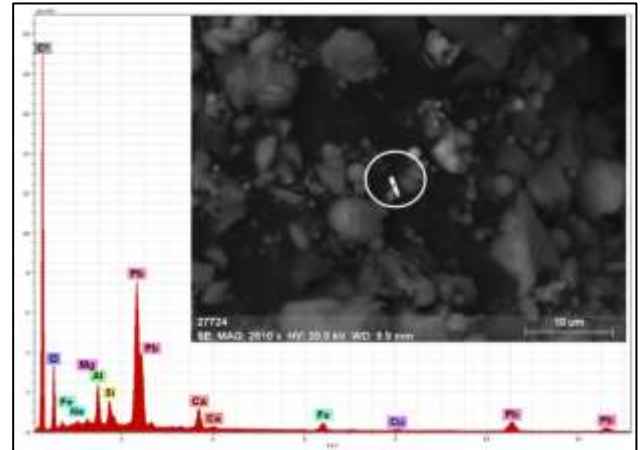
(% масс: Ni-53, S-32, Fe-13)

a)

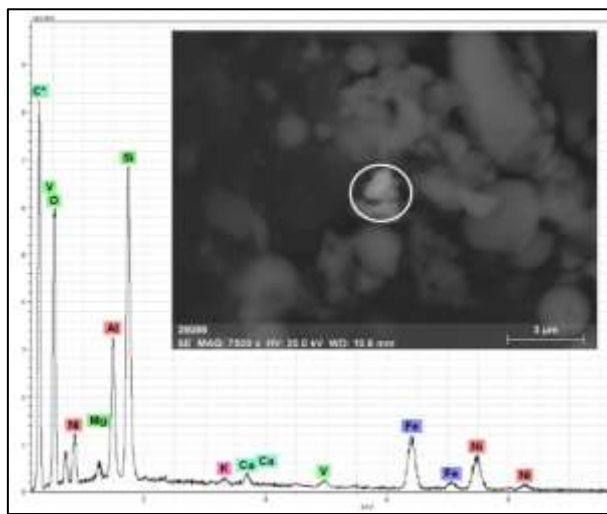
окончание рисунка 6.7



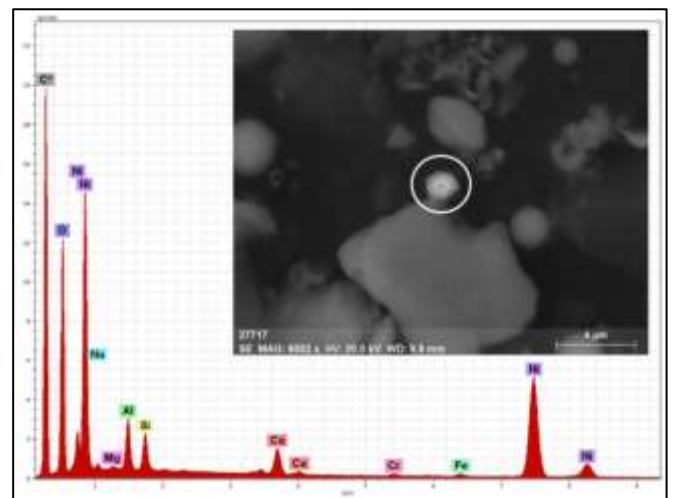
(% масс: Pb-63, S-25)



(% масс: Pb-50, Fe-4, Cu-1, Ca-5, O-27)



(% масс: Ni-17, Fe-17, V-1, Ca-1, O-40)



(% масс: Ni-49, Fe-0,6, Cr-0,4, Ca-3, O-36)

б)

Рисунок 6.7 – Снимки частиц (с Pb; Ni в составе) и их энергодисперсионные спектры в твердой фазе снега из окрестностей: а) – Омского НПЗ; б) – Ачинского НПЗ

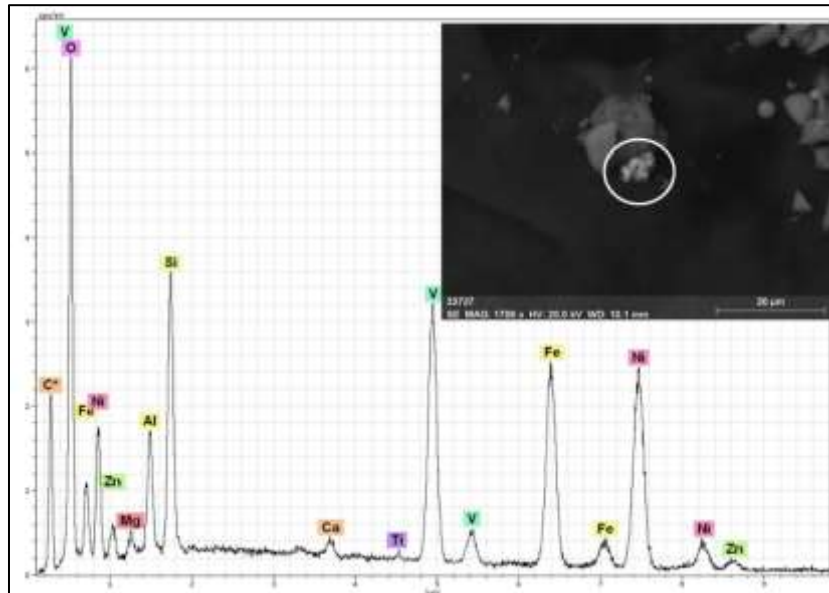
Обнаруженные частицы Pb-состава в твердой фазе снега из окрестностей Омского и Павлодарского НПЗ находятся в сульфидной форме, предположительно это галенит. Также обнаружена оксихлоридная форма свинца в твердой фазе снега из окрестностей Омского НПЗ. Необходимо отметить, что пробы из окрестностей Омского НПЗ отличаются значительным содержанием частиц сульфидной формы свинца (Pb-S). Также дополнительно, была обнаружена частица Pb в форме его оксида с микровключениями Fe и Cu в пробах снеговой взвеси из района Павлодарского НПЗ. Никель в твердой фазе снега из окрестностей Омского НПЗ находится в сульфидной форме, предположительно «железо-никелевый колчедан», а в твердой фазе из окрестностей Ачинского НПЗ никель находится в форме соединения Ni-Fe-O с микровключениями V и Ca, также в форме оксида никеля с незначительным содержанием в

составе Fe и Cr - 0,6 и 0,4 % масс соответственно. «Никелевые» частицы обнаружены в снеговой взвеси района Ачинского НПЗ в большем количестве, чем в районах Омского и Павлодарского НПЗ.

Также в работе (Королёва и др., 2013) отражены формы нахождения металлов в пылевой составляющей снега в некоторых городах Прибайкалья, так в г. Ангарске, где функционирует крупный нефтехимический комплекс были обнаружены частицы с преобладающим спектром элементов, в числе которых Ni, V, Cr, Cu и другие в преимущественно сферических частицах. Примечательно, что частицы Ni состава с были обнаружены в аэрозольных взвесях в г. Мончегорске (Мурманская область) вблизи никелевого завода (Weinbruch et al., 2002), что весьма закономерно.

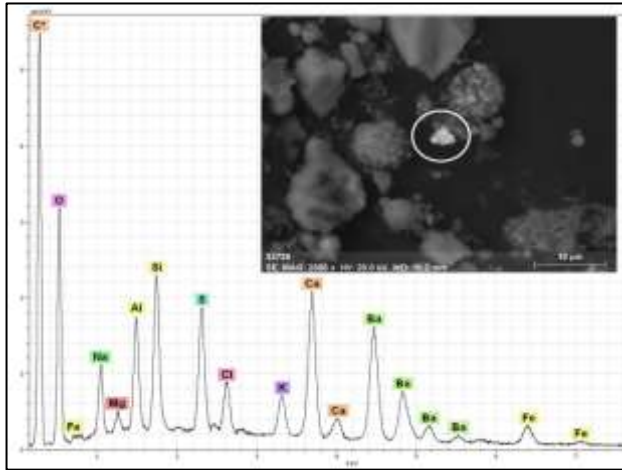
В то же время наличие «ванадиевых» соединений (рисунок 6.8) характерно для проб твердой фазы снега из окрестностей Ачинского и Павлодарского НПЗ: V-Ni-Zn-Fe-Ti (V – 15 % масс, Ni – 27 % масс.); V-Fe-Mg (V – 10 % масс). Ранее в главах 4 и 5 отражена часть по уровню соотношения V к Ni в жидкой и фазе снега, и их содержания в нефтях и золе от сжигания мазута. Обнаруженные частицы V-ого и V-Ni -ого составов в твердой фазе снега в окрестностях нефтеперерабатывающих заводов могут «сигнализировать» о наличии сжигания мазута и переработки нефти.

Также для окрестностей Ачинского и Павлодарского НПЗ характерно наличие в твердой фазе снега барита (?) (рисунок 6.8) и олово-содержащих фаз (рисунок 6.8).

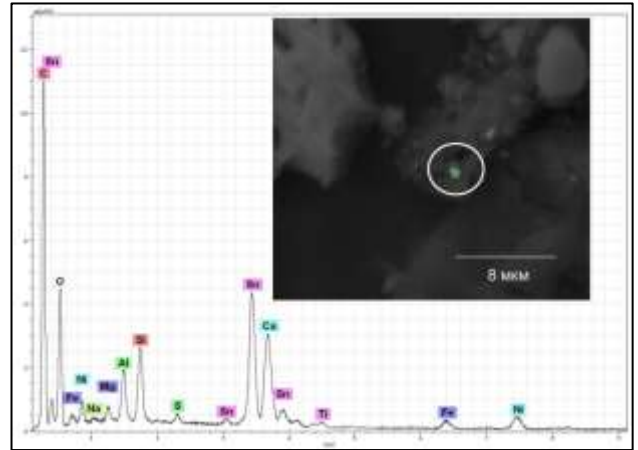


(% масс: V-15, Ni-27, Zn-2, Ti-0.2, Al-4, Si-6, O-28)

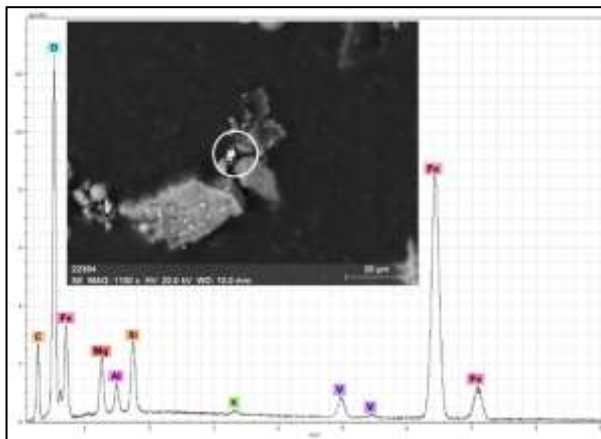
окончание рисунка 6.8



(% масс: Ba-27, Fe-4, S-8, Ca-10, Cl-3, K-2, O-29, барит?)

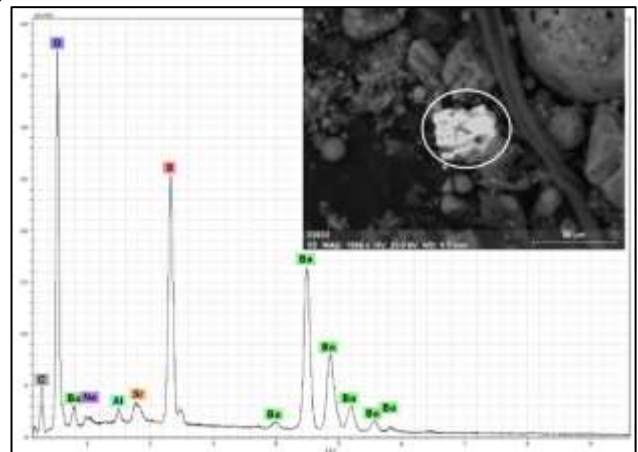


(% масс: Sn-38, Ni-2, Fe-1, Ca-1,6, O-52)

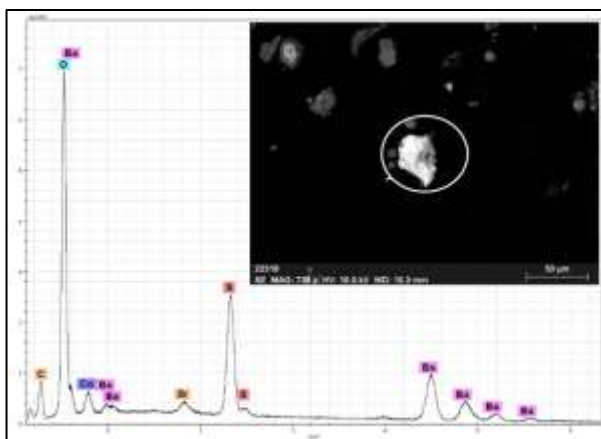


(% масс: Fe-40, V-10, O-36, куксонит)

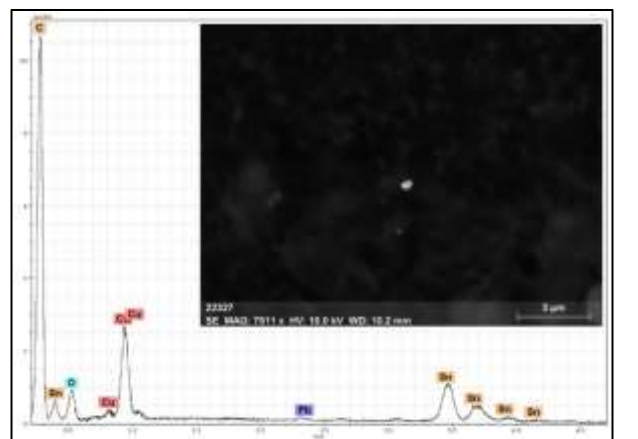
а)



(% масс: Ba-47, S-14, Sr-2, O-36, барит)



(% масс: Ba-53, Sr-2, Co-1, S-13, O-27, барит?)



(% масс: Sn-43, Cu-48, Pb-0,3)

б)

Рисунок 6.8 – Снимки частиц и их энергодисперсионные спектры в твердой фазе снега из окрестностей: а) – Ачинского НПЗ; б) – Павлодарского НПЗ

В обнаруженных фазах снеговой взвеси из окрестностей Ачинского и Павлодарского НПЗ барий находится в сульфатной форме предположительно – барит. В пробах твердой фазы из окрестностей Ачинского НПЗ в барит присутствует Ca (10 % масс), в барите твердой фазы снега из окрестностей Павлодарского НПЗ присутствуют типичные для этого минерала Sr (2 % масс).

«Ванадиевая» частицы в пробах твердой фазы снега из окрестностей Ачинского НПЗ находятся в соединения Fe-V-Ni-Zn в оксидной форме возможно, а в пробах района Павлодарского НПЗ в виде оксидного соединения Fe-V-O, возможно кульсонит.

Так, в работе (Chen et al., 2004) проведены исследования, в результате которых вследствие сжигания мазута были обнаружены частицы, богатые углеродом, часто покрытые неорганическими веществами, в частности переходными металлами: V, Ni, Fe, Zn в форме сульфатов, оксидов, ванадатов и фосфатов, вследствие сжигания дизельного топлива были определены кристаллические фазы оксидов ванадия, никеля и железа и многоэлементные оксиды методом электронной микроскопии.

В Филадельфии в условном районе с котельными, использующие нефтяное топливо, в золе обнаружены S-обогащенные сферы и Fe-обогащенные фазы, гладкие алюмосиликатные сферы, которые содержат V или Ni, сульфатные соединения V или Ni, связанные именно с выбросами от сжигания топлива в печах. Также, V, Ni- содержащие фазы были обнаружены в частицах почв вблизи угле-сжигающих станций (Mamane et al., 1988). Этими же авторами в подобной работе (Mamane et al., 1986) также было обнаружено значительное количество Fe- и S-содержащих частиц несферических форм вблизи угольных и нефтяных электростанций.

Кроме того, в ходе комплексного исследования твердых частиц в Испании в окрестностях крупного нефтеперерабатывающего комплекса, а именно твердых частиц от конкретных технологических установок завода, были обнаружены минеральные фазы (> 2 мкм), состоящие из Al-Fe-Ni-V и (<2 мкм) сверхмелкозернистые частицы, состоящие из S-Al-Fe-Mg-Ti-Ni-V-Na-Ba, частицы неправильной формы крупнозернистые (около 30 мкм): Fe-Cr-Ni-Al (de la Campa et al., 2011). В окрестностях этого нефтеперерабатывающего завода были обнаружены такие минеральные фазы: самородное Fe; Fe-Ni; Fe-S; Fe-Cr-Ni; Ba-S-Al; Ba-S-Ca-V; S-Na-V-Ni-Fe; S-Na-V-Ni; S-V-Ca-Ni-Fe; S-Ni-V; S-V-Mg-Al-Cr-Fe (были приведены снимки данных частиц без анализа по % масс содержания элемента). Таким образом, приведенные минеральные фазы преимущественно состоят из Fe, S, V, что, неким образом, и прослеживается в пробах твердой фазы снега в окрестностях Омского, Ачинского и Павлодарского НПЗ. При этом, по данным авторов (Рабинович и др., 2003; Сирина и др., 2001) при переработке нефти металлоорганические соединения V и Ni концентрируются в тяжелых фракциях, гудроне, коксе и мазуте, и переходят в золу, при сжигании этих нефтепродуктов, достигают содержания ванадия в золах (15– 28% V₂O₅) во много раз превышающее его содержание в рудах.

Олово находится в виде соединения Sn-Ni-Fe-O в твердой фазе снега в районе Ачинского НПЗ, вероятно в оксидной форме, а в интерметаллическом соединении Sn-Cu в твердой фазе в районе Павлодарского НПЗ.

Интерметаллические частицы «вольфрамового» состава с микровключениями Fe, Ni (W – 72 % масс, Fe – 0,6 % масс, Ni – 0,3 % масс); Fe, Ca (W – 60 % масс, Fe – 0,6 % масс, Ca – 0,6 % масс); Fe, Ti (W – 60 % масс, Fe – 1 % масс, Ni – 2,2 % масс) обнаружены только в твердой фазе снега из окрестностей Омского НПЗ (рисунок 6.9).

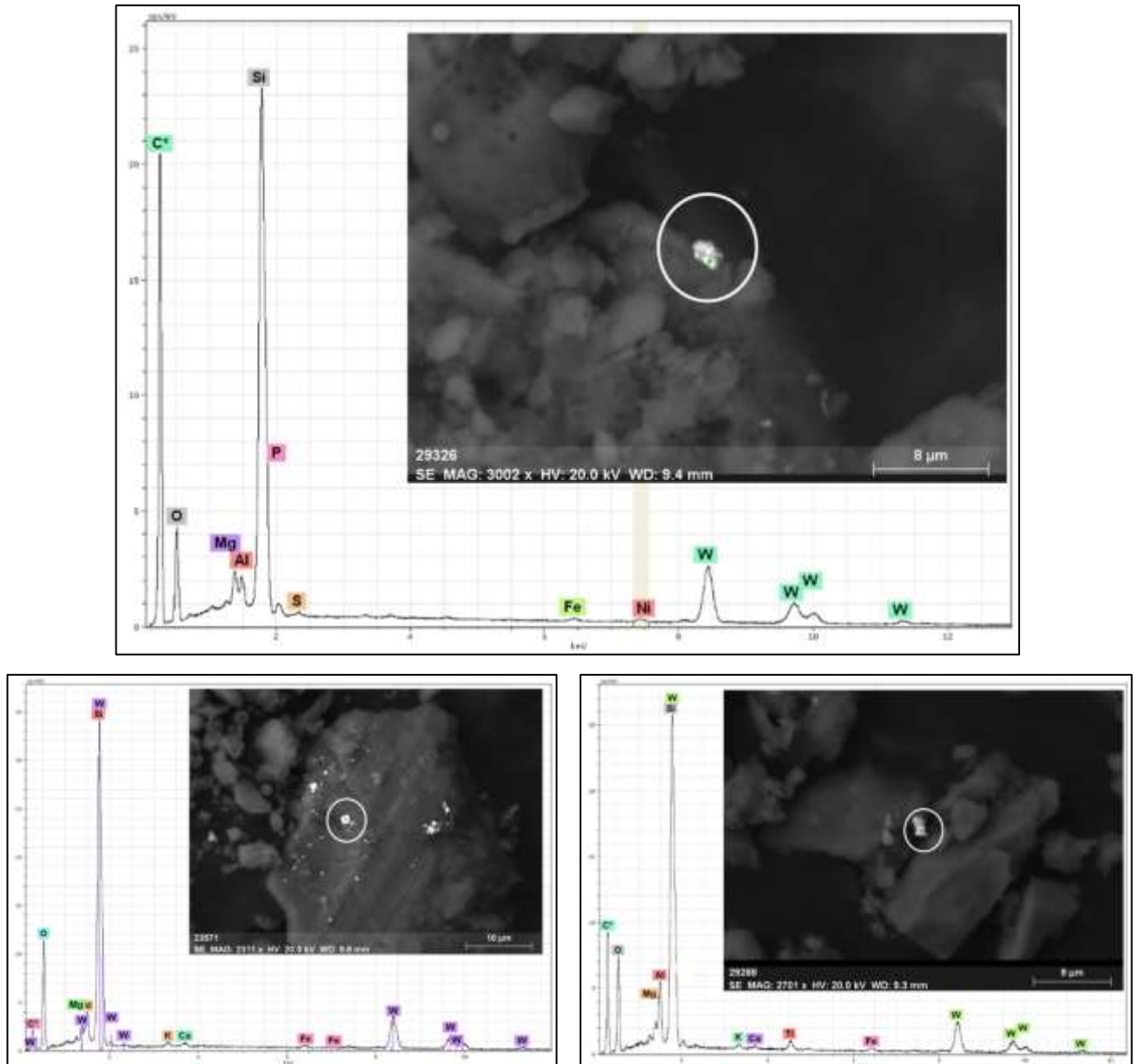
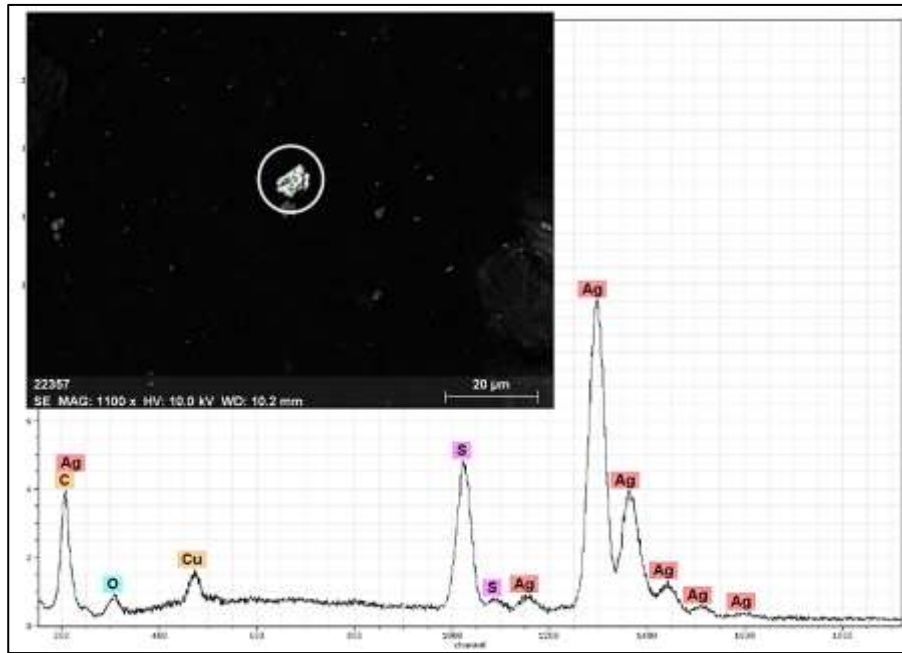
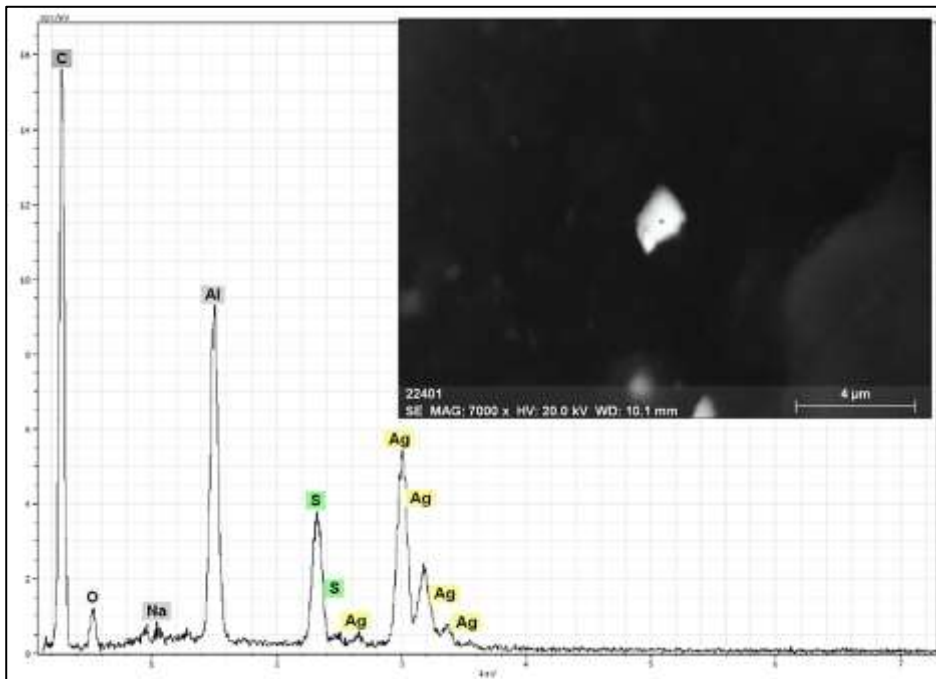


Рисунок 6.9 – Снимки частиц «вольфрамового» состава (с микровключениями Ni-Fe; Fe; Ti-Fe) и их энергодисперсионные спектры в твердой фазе в окрестности Омского НПЗ

Серо-содержащие микрофазы Ag-Cu (рисунок 6.10, а) с содержанием по массе Ag – 79 % масс, Cu – 3 % масс и S – 9 % масс и Ag-S (акантит ?) (рисунок 6.10, б) (% масс: Ag-70, S-13) обнаружены только в пробах твердой фазы из окрестностей Павлодарского НПЗ (рисунок 6.10).



а)



б)

Рисунок 6.10 - Снимки частицы «Ag» состава: а) Ag-Cu-S; б) Ag-S и их энергодисперсионные спектры в твердой фазе снега из окрестностей Павлодарского НПЗ

Тогда как характерные только для твердой фазы снега из окрестностей Ачинского НПЗ являются обнаруженное интерметаллическое соединение Au-Cu-Ag-Fe (Au – 50 % масс, Cu – 28 % масс, Ag – 8 % масс, Fe – 1,7 % масс) (рисунок 6.11).

Также в твердой фазе снега из района Ачинского НПЗ выявлена форма нахождения мышьяка, предположительно в форме арсенопирита с содержанием по массе As – 36 % масс, Fe– 23 % масс, S – 17 % масс. (рисунок 6.12).

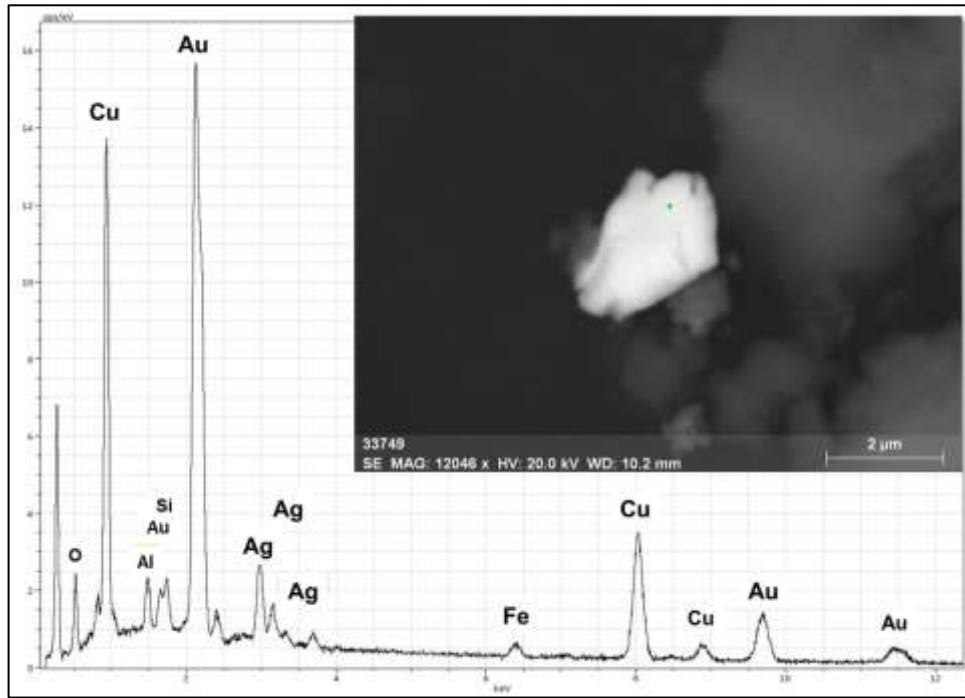


Рисунок 6.11 – снимок частицы Au-Ag-Cu и её энергодисперсионный спектр в твердой фазе снега из окрестностей Ачинского НПЗ

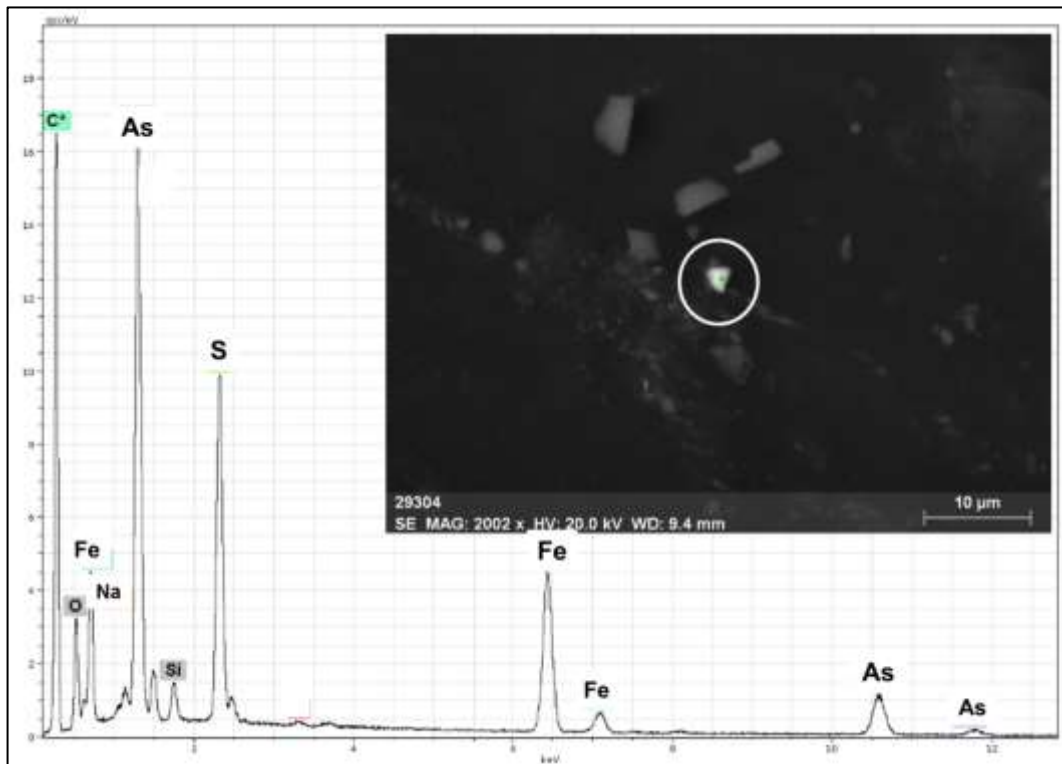


Рисунок 6.12 – снимок частицы арсенопирита (?) и энергодисперсионный спектр в твердой фазе снега из окрестностей Ачинского НПЗ

Таким образом, установленное значительное количество S и Fe- содержащих частиц, могут образовываться от сжигания угля и другого топлива (Li et al., 2009), что было показано также в Китае при исследовании атмосферных взвесей г. Пекина. Также в работе (Pipal et al., 2011) упоминается об образовании S-обогащенных фаз в атмосферных частицах на территории, приближенной к нефтеперерабатывающему заводу, в то же время указывая на дополнительный источник их образования – сжигание бензина, дизельного топлива и угля.

В то же время на исследуемых нефтеперерабатывающих заводах, в частности в г.Ачинске и Павлодаре есть установки по производству серы и, возможно, на установках по гидродесульфурации нефти может выделяться сера, которая может объяснить наличие как сульфатных, так и S-содержащих частиц, об этом свидетельствует работа (Lettino et al., 2013).

Антропогенные Zn-частицы могут выделяться в атмосферу в виде пыли и паров из различных промышленных процессов. Ранее упомянутый ферросплавный завод, вероятно, является основным источником этого типа частиц, подобные Zn-частицы были обнаружены вблизи металлургического завода в небольшом регионе Базиликат на юге Италии (Lettino et al., 2013)

Zn-содержащие фазы, особенно в немалом количестве в снеговой взвеси из окрестностей Павлодарского НПЗ могут быть также связаны с промышленной зоной, где находится нефтеперерабатывающий завод и другие, предприятия. в том числе цеха сталилитейного производств. В работе (Li et al., 2009) Zn-обогащенные соединения с различными примесями связывают с выбросами мусоросжигания.

Минеральные фазы, содержащие Cu, Zn, S могут образовываться в результате различных видов промышленной деятельности: сжигание угля, газа биомассы, нефти, отходов (Satsangi et al., 2014).

В другом исследовании, проведенном в Греции наибольшее количество, Zn-обогащенных частиц, в холодный период и Cu-обогащенных и Ni-содержащих в теплый период наблюдались на городском участке, вероятно указывающие на воздействие автомобильного движения, истирания шин, а также сжигания тяжелых масел (Becagli et al., 2012; Samara et al., 2016; Yue et al., 2007).

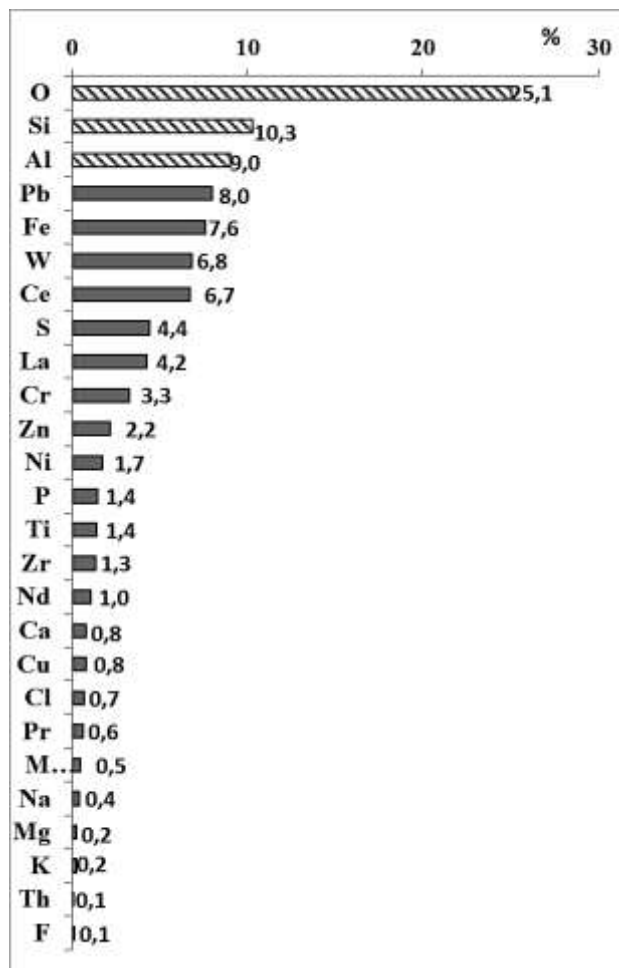
Имеется множество исследований, посвященных изучению морфологии атмосферных частиц, их минерального состава, образующихся в процессе сжигания углей (Brown et al., 2011; Pipal et al., 2011; Xie et al., 2005;), в том числе (Таловская 2015; 2016; 2017; Филимоненко, 2015), показывающие широкое разнообразие минеральных фаз, среди которых и S-обогащенные, Fe, Pb – содержащие фазы, PЗЭ-содержащие в форме фосфатов и карбонатов, различных интерметаллических соединений («вольфрамовых», железо-хромовых и других) образованных вблизи угольных станций. Подобные исследования в окрестностях нефтеперерабатывающих

заводов, вероятно, осложнены наличием множества источников на таких объектах, и как правило, расположенными рядом с ними крупных и мелких теплоэлектростанций, являющимися также крупными источниками поступления различных веществ в атмосферу. Тем не менее, имеющиеся данные зарубежных исследований и некоторых отечественных, указанных выше, отражающие минерально-вещественный состав пылевых и почвенных частиц вблизи нефтехимических и нефтеперерабатывающих заводов, а также станций, сжигающих мазут (продукт нефтепереработки) и дополнительно полученные результаты в ходе данного исследования, могут доказывать вклад в образование различных минералов и микрофаз от работы объектов нефтепереработки.

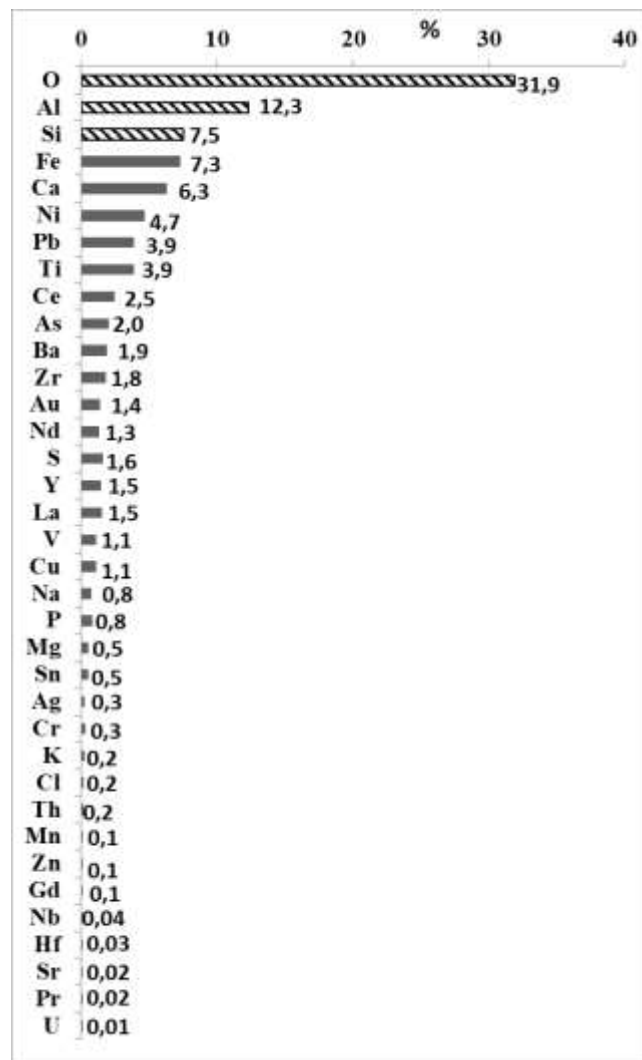
В результате исследования под электронным микроскопом твердая фаза снега в окрестности Омского НПЗ характеризуется преимущественным содержанием Pb (8%), Fe (8%), W (7%), Ce (7%), S (4%), La (4%), Cr (3%), Zn (2%). Твердая фаза снега в окрестности Ачинского НПЗ характеризуется преимущественным содержанием Fe (7 %), Ca (6%), Ni (5%), Pb (4%), Ti (4%), Ce (2,5%), As (2%), Ba (2%). Твердая фаза снега в окрестности Павлодарского НПЗ характеризуется преимущественным содержанием Fe (20%), S (7%), Zn (6%), Cr (6 %), Ba (5%), Ce (3%).

Рисунок 6.13 показывает средний элементный состав, рассчитанный из полного набора проанализированных частиц (по содержанию % масс.). Данный принцип построения среднего элементного состава (по % масс.) использован в работах (Li & Shao, 2009; и Mamane, 2001)

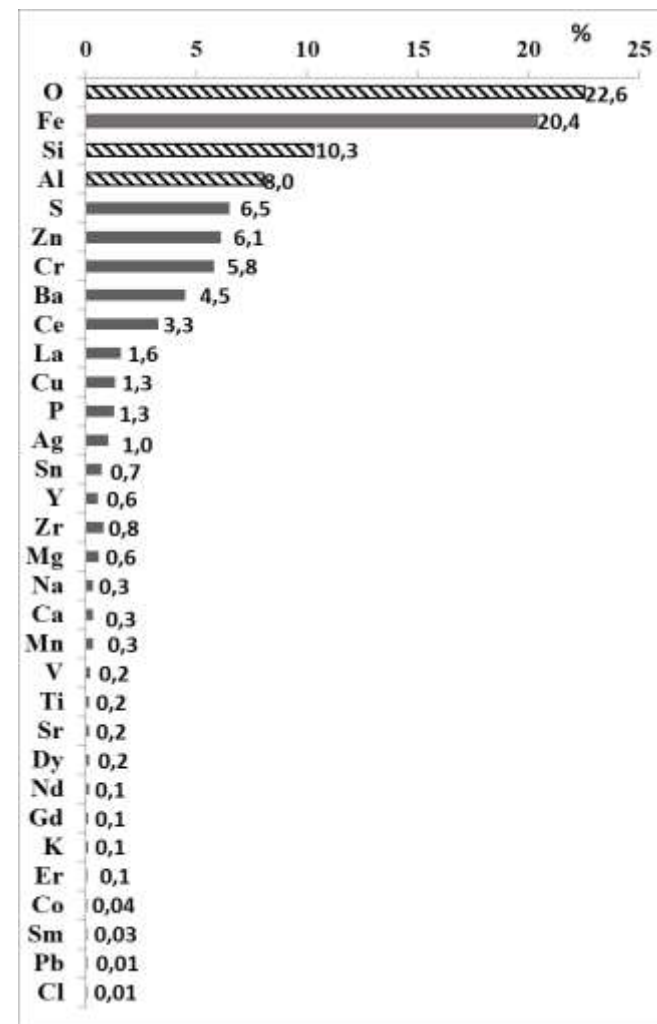
Таким образом, можно сделать вывод о том, что в результате микроскопического исследования обнаруженные частицы с различным элементным составом отражают специфические особенности содержания химических элементов в пробах твердой фазы снега. Это обусловлено наличием собственных микроминеральных фаз и микрочастиц: в районе Омского завода – фосфаты, оксиды редких и редкоземельных элементов, Ачинского завода – V-Ni и Ca-содержащие фазы, Павлодарского завода – Cr-Fe-содержащие микрочастицы. Также некоторые результаты изучения минерально-вещественного состава проб из окрестностей исследуемых нефтеперерабатывающих заводов согласуются с некоторыми результатами других исследований по минеральному составу твердых частиц в окрестностях предприятий данной отрасли. В то же время, на состав диагностированных частиц могут влиять выбросы крупных по мощности предприятий, расположенных на удалении 20-30 км.



а)



б)



в)

Рисунок 6.13 - Средние элементные составы частиц, рассчитанные из полного набора проанализированных частиц (по содержанию % масс.) в окрестностях: а) Омского НПЗ, б) Ачинского НПЗ, в) Павлодарского НПЗ

ГЛАВА 7. ОСОБЕННОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ И ПОЧВОГРУНТАХ В ОКРЕСТНОСТЯХ ИССЛЕДУЕМЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Исследованием состоянием почвенного покрова в России и мире имеют большую популярность в XXI веке. Большой вклад в изучение содержания макро- и микрокомпонентов и элементов в почвах внесли А.П.Виноградов, В.В. Ковальский, В.В. Добровольский, В.А. Ковда, М.А.Глазовская, А.А. Беус, Н.Д.М Bowen и многие другие. Не менее значимые работы считаются М.С. Панина, П.В.Садовникова, Водяницкого Ю.Н., В.А. Алексеенко, О.В. Моиссенкова, Н.С. Касимова, в том числе посвященные исследованию почв Западной Сибири: В.Б Ильина, А.И.Сысо, Е.И. Волошина, Г.Е. Пашневой. Славниной Т.П., Л.П.Рихванова, Е.Г.Язикова, С.М.Овинникова, Д.В.Московченко, Л.В.Жорняк и многих других.

Известно, что почва являются хорошей депонирующей средой, несущая длительное время информацию антропогенного загрязнения окружающей среды и популярна среди эколого-геохимический исследований. Однако, вопрос норм содержания химических элементов в почвах остается открытым и поддающийся частой критике (А.И. Сысо, 2015).

В данной работе была попытка синхронного изучения и сопоставления содержания химических элементов в твердой фазе снежного покрова (зимний период) и почвах в районах нефтеперерабатывающих предприятий. Изучение снежного и почвенного покровов комплексно, позволяет в полной мере выявить и установить элементы-индикаторы выбросов предприятий, а также способствует более точной идентификации промышленного источника поступления химических элементов. В то же время, важность изучения состояния почвенного покрова в зонах влияния исследуемых предприятий обуславливается тем, что рядом с изучаемыми районами предприятий располагаются дачные поселки, жилые районы и населенные пункты, почвы, которых также могут подвергнуться влиянию предприятий. Содержание химических элементов в почвах, отобранных с территорий изучаемых предприятий, сравнивали с величиной кларков в литосфере (земной коре) по данным различных авторов (Виноградов, 1962; Григорьев, 2009; Taylor, McLennan, 1985;) и почвами Мира (Виноградов, 1957; Bowen, 1966), также содержание токсичных элементов сравнивали дополнительно со средними значениями содержания элементов в почвах Западной Сибири (Сысо, 2004; 2007).

Анализ данных показал, что содержание химических элементов в пробах почв и почвогрунтов из окрестностей исследуемых заводов не превышают кларковые значения и значения содержания элементов в почвах мира, за исключением Cr, As, Sb, Hf, Au, а повышенные значения Eu, Vg зафиксированы только в районах Омского и Ачинского НПЗ, а Hg в почвогрунтах района Павлодарского НПЗ (таблица 6.1). В районе Омского НПЗ содержание Cr в почвогрунтах в 2-4 раза превышает кларк литосферы и в 1,5 раза выше, чем в почвах мира (по Bowen), в районе

Ачинского НПЗ содержание Сг в почвах в 1,6-3 раза превышает кларковые значения, и соответствует уровню содержания в почвах мира (по Bowen). Содержание As в почвах в окрестности исследуемых предприятий относительно кларков по Виноградову и Тейлору имеют высокие значения, превышая их примерно в 4 раза, однако соответствует кларку As в земной коре по Григорьеву и почв Земли по Виноградову. В окрестностях Омского, Ачинского и Павлодарского заводов в почвах и почвогрунтах фиксируется примерно одинаковое содержание сурьмы – 0,76, 0,84, 0,79 соответственно и относительно кларков в земной коре по данным всех приведенных авторов имеет высокое содержание (в 3-4 раза выше). Содержание Hf превышает кларк земной коры по Виноградову в 6 раз, по Тейлору в 2 раза, по Григорьеву в 1,5 раза в окрестностях Омского и Ачинского предприятий. А в почвах из района Павлодарского НПЗ содержание Hf выше кларкового значения по Виноградову (в 4 раза) и Тейлора (в 1,5 раза). Содержание Au в почвах всех исследуемых территорий одинаково (0,01 мг/кг) и относительно кларка Au по Тейлору выше в 5 раз, а относительно кларков по Виноградову и Тейлору выше в 2 раза. Повышенное содержание Вг относительно кларков и почв Земли и Мира зафиксировано только в окрестностях Омского и Ачинского НПЗ. Относительно значений кларков по Виноградову и Тейлору, Вг выше в 8 раз в почвах района Омского НПЗ и в 15 раз в почвах района Ачинского НПЗ. А относительно кларка Вг по Григорьеву в почвах из окрестностей Омского НПЗ содержание брома повышено в 1,5 раза, а в почвах из окрестностей Ачинского НПЗ в 3 раза. Если сравнить содержание Вг в почвах исследуемых территорий с таковыми значениями в почвах Мира по Н.Д.М Bowen, то бром превышает его значение в 3,5 и 6,8 раз в почвах района Омского и Ачинского НПЗ соответственно. В окрестности Павлодарского НПЗ обнаружено высокое содержание ртути относительно кларка земной коры в 2-3 раза. Проблема остаточного ртутного загрязнения бывшего химического предприятия в районе северного промышленного узла г. Павлодара достаточно известна (Лушин, 1990; Управление ..., 2004; Шахова, 2016), вероятно это также может вносить вклад в столь высокие значения этого элемента. Проанализировав данные по приводимым значениям кларков элементов в таблице 7.1, можно отметить, что большинство их значений по А.П. Виноградову (1962 г) и Taylor & McLennan, (1985) ниже значений, чем приводит такие А.Н. Григорьев (2009 г.), за исключением Rb, Sr, Ba, Ce, Nd, Sm, Tb, Ta b Th.

Таблица 7.1 – Среднее содержание химических элементов в почвах и почвогрунтах в районах Омского, Ачинского и Павлодарского НПЗ (по данным ИНАА) и в земной коре (разных авторов), почв Земли (мг/кг)

Элемент	Предприятие			Кларки				
	Омский НПЗ (n=24)	Ачинский НПЗ (n=20)	Павлодар- ский НПЗ (n=10)	земной коры по А.П. Виноградову. 1962	земной коры по S.R. Taylor, S.M. McLennan, 1985	земной коры по Н.А, Григорьеву, 2009	Почв Мира по Н.Д.МВовен, 1966	почв Земли, по А.П.Вино- градову, 1957
Na, %	0,88±0,02	0,89±0,03	1,53±0,04	2,5	2,89	2,07	-	6,3
Ca, %	1,5±0,11	1,65±0,07	1,42±0,13	2,96	3	3,89	-	1,37
Sc	8,83±0,45	13,28±0,31	7,5±0,7	10	22	16	-	7
Cr	169±48	108,5±4,61	59,6±6,11	83	35	92	100	200
Fe, %	2,38±0,12	3,62±0,09	2,25±0,17	4,65	3,5	4,06	3,8	3,8
Co	13±0,5	18,1±0,56	8,27±0,7	18	10	17	8	8
Zn	81,2±18,7	88,33±3,44	49,3±5,42	83	71	75	-	50
As	5,51±0,26	7,0±0,4	5,55±0,41	1,7	1,5	5,6	-	5
Br	17,5±1,9	33,53±3,1	1,01±0,72	2,1	2,5	11	5	-
Rb	78,9±2,7	97,16±2,2	76,8±4,29	150	90	98	100	100
Sr	73,3±12,4	104,6±17,2	182±34	340	350	270	300	300

окончание таблицы 7.1

Sb	0,76±0,05	0,84±0,04	0,79±0,06	0,5	0,2	0,81	-	-
Cs	3,36±0,16	4,6±0,16	2,8±0,4	3,7	3,7	5,5	6	5
Ba	377±10,2	478±14	398±11	650	550	510	500	500
La	22,2±0,7	31,3±0,7	19,47±1,6	29	30	32	40	40
Ce	50,63±1,5	66,4±	42,28±2,61	70	60	63	50	50
Nd	18,12±0,9	22,8±0,9	15,35±0,9	37	28	29	-	-
Sm	4,09±0,12	5,47±0,12	3,66±0,23	8	6	5,7	4,5	
Eu	0,83±0,04	1,27±0,03	0,72±0,05	1,3	1,2	1,3	1	
Tb	0,6±0,03	0,91±0,04	0,59±0,05	4,3	0,9	0,89	0,7	
Yb	2,09±0,07	2,91±0,06	2,07±0,14	0,33	3	2,5	3	
Lu	0,31±0,01	0,42±0,01	0,28±0,02	0,8	0,5	0,48	0,4	
Hf	6,23±0,26	6,26±0,2	4,16±0,41	1	3	4,5	6	
Ta	0,65±0,05	0,92±0,05	0,56±0,05	2,5	2	1,4	-	-
Au	0,01±0,001	0,01±0,008	0,01±0,001	0,0043	0,0018	0,00436		
Hg	0,09±0,02	0,03±0,01	0,20±0,05	0,083	0,08	0,065		0,01
Th	6,85±0,3	8,99±0,3	5,79±0,46	13	9,6	9,1	5	6
U	1,93±0,12	2,55± 0,13	2,10±0,14	2,5	2,7	2,5	1	1
La/Ce	0,43	0,47	0,46	0,42	0,5	0,5	0,8	0,8
Th/U	7,4	3,6	2,8	5,2	3,6	3,6	5	6

Большинство рассматриваемых химических элементов в пробах почв из окрестностей исследуемых предприятий характеризуются равномерным (коэффициент вариации от $< 35\%$) распределением. Неравномерный характер распределения (коэффициент вариации $30-80\%$) характерен лишь для нескольких элементов (таблица 7.2). При этом для района Омского НПЗ характерно крайне неравномерно распределение Cr, Zn, Sr, Hg (коэффициент вариации превышает 100%) в почвах. В районе Ачинского НПЗ крайне неравномерно распределены элементы в почвах – Au и Hg (коэффициент вариации превышает 100%), а в районе Павлодарского НПЗ – Br (таблица 7.2).

Таблица 7.2 – Равномерность распределения химических элементов в твердой фазе снега в окрестностях исследуемых предприятий

Характер распределения химических элементов	Равномерный	Неравномерный	Крайне неравномерный
Коэффициент вариации	$< 35\%$	$35 - 80\%$	$> 80\%$
Район Омского НПЗ			
Химические элементы	Na, Sc, Fe, Co, As, Rb, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf, Th, U	Ca, Br, Ta, Au	Cr, Zn, Sr, Hg
Район Ачинского НПЗ			
Химические элементы	Na, Ca, Sc, Fe, Co, Cr, Zn, As, Rb, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, U	Br, Sr	Au, Hg
Район Павлодарского НПЗ			
Химические элементы	Na, Ca, Sc, Fe, Co, Cr, Zn, As, Rb, Sb, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, U	Sr, Cs, Au, Hg	Br

По результатам расчета коэффициентов парной корреляции концентраций химических элементов установлены сильно значимые корреляционные связи в твердой фазе снега в окрестностях исследуемых предприятий: Омского НПЗ, (таблица 7.3); Ачинского НПЗ, (таблица 7.4); Павлодарского НПЗ, (таблица 7.5).

Таблица 7.3 - Матрица коэффициентов парной корреляции концентраций химических элементов по методу ИНАА в почвах в окрестностях Омского НПЗ (24 пробы, критическое значение коэффициента корреляции 0,51 при доверительной вероятности 0,01)

	Na	Ca	Sc	Cr	Fe	Co	Zn	As	Br	Rb	Sr	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Hf	Ta	Au	Hg	Th	U
Na	1																											
Ca	-0,13	1																										
Sc	0,21	0,6	1																									
Cr	-0,24	0,23	0,12	1																								
Fe	0,08	0,62	0,98	0,15	1																							
Co	-0,15	0,53	0,83	0,28	0,91	1																						
Zn	-0,22	0,3	0,16	0,97	0,21	0,34	1																					
As	-0,15	0,77	0,6	0,06	0,68	0,62	0,15	1																				
Br	-0,03	0,19	0,6	-0,12	0,64	0,51	-0,13	0,49	1																			
Rb	0,19	0,48	0,93	0,1	0,9	0,77	0,13	0,52	0,57	1																		
Sr	0,09	0,07	-0,22	-0,26	-0,28	-0,34	-0,32	0,02	-0,35	-0,27	1																	
Sb	-0,01	0,59	0,33	0,62	0,37	0,36	0,7	0,51	0,11	0,28	-0,31	1																
Cs	0,08	0,56	0,95	0,22	0,96	0,89	0,27	0,61	0,55	0,93	-0,27	0,4	1															
Ba	0,41	0,18	0,46	-0,31	0,4	0,16	-0,33	0,28	0,56	0,49	-0,1	0,2	0,38	1														
La	0,24	0,36	0,77	0,08	0,68	0,49	0,09	0,34	0,44	0,73	-0,09	0,16	0,67	0,42	1													
Ce	0,43	0,37	0,75	0,02	0,63	0,45	0,08	0,31	0,25	0,75	0,13	0,18	0,68	0,39	0,75	1												
Nd	0,19	0,44	0,68	0,3	0,62	0,51	0,41	0,39	0,35	0,65	-0,26	0,47	0,67	0,25	0,61	0,69	1											
Sm	0,5	0,53	0,82	0,01	0,75	0,54	0,09	0,6	0,44	0,73	0,06	0,34	0,73	0,51	0,76	0,83	0,69	1										
Eu	0,29	0,46	0,89	-0,05	0,86	0,72	0,01	0,49	0,46	0,87	-0,08	0,17	0,84	0,48	0,68	0,77	0,63	0,75	1									
Tb	0,2	0,56	0,79	0,05	0,78	0,73	0,15	0,48	0,34	0,64	-0,17	0,26	0,72	0,21	0,68	0,55	0,49	0,68	0,75	1								
Yb	0,47	0,52	0,91	0,04	0,84	0,62	0,1	0,51	0,46	0,79	-0,03	0,3	0,81	0,45	0,76	0,84	0,7	0,92	0,86	0,75	1							
Lu	0,4	0,57	0,94	0,05	0,89	0,68	0,11	0,57	0,62	0,85	-0,17	0,35	0,86	0,52	0,8	0,76	0,73	0,91	0,82	0,78	0,95	1						
Hf	0,53	0,04	0,59	-0,01	0,51	0,37	0,01	-0,03	0,25	0,6	-0,31	0,14	0,53	0,4	0,53	0,61	0,5	0,51	0,57	0,37	0,64	0,6	1					
Ta	0,35	0,26	0,56	-0,01	0,5	0,41	0,09	0,31	0,01	0,51	-0,08	0,15	0,52	0,02	0,61	0,6	0,53	0,6	0,52	0,49	0,63	0,56	0,55	1				
Au	0,04	0,1	0,13	-0,08	0,16	0,14	-0,1	-0,11	0,31	0,04	-0,3	-0,03	0,04	0,19	-0,14	-0,1	-0,01	-0,11	0,12	0,22	0,07	0,13	0	-0,43	1			
Hg	-0,06	0,11	0,14	0,25	0,16	0,29	0,28	-0,03	-0,12	0,23	-0,33	0,4	0,29	-0,03	-0,05	0,09	0,31	-0,07	0,08	0	0,03	0,08	0,48	0,23	-0,05	1		
Th	0,43	0,48	0,88	0,08	0,8	0,63	0,14	0,47	0,43	0,88	-0,1	0,31	0,82	0,44	0,82	0,86	0,69	0,9	0,83	0,7	0,89	0,91	0,64	0,64	-0,1	0,1	1	
U	0,71	0,29	0,43	-0,02	0,27	0	0,01	0,1	-0,08	0,44	0,23	0,19	0,31	0,37	0,46	0,74	0,41	0,67	0,45	0,26	0,63	0,53	0,51	0,49	-0,22	-0,03	0,66	1

Таблица 7.4 - Матрица коэффициентов парной корреляции концентраций химических элементов по методу ИНАА в почвах в окрестностях Ачинского НПЗ (20 проб, критическое значение коэффициента корреляции 0,56 при доверительной вероятности 0,01)

	Na	Ca	Sc	Cr	Fe	Co	Zn	As	Br	Rb	Sr	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Hf	Ta	Au	Hg	Th	U
Na	1																											
Ca	0,32	1																										
Sc	0,22	0,59	1																									
Cr	0,23	0,41	0,38	1																								
Fe	0,26	0,63	0,93	0,44	1																							
Co	0,43	0,63	0,79	0,09	0,71	1																						
Zn	0,04	0,38	0,52	0,52	0,49	0,29	1																					
As	0,28	0,62	0,74	0,37	0,78	0,56	0,34	1																				
Br	-0,16	0,07	0,01	0,31	-0,15	-0,19	0,37	0,05	1																			
Rb	0,27	0,18	0,67	0,28	0,59	0,62	0,45	0,31	-0,1	1																		
Sr	0,08	0,35	0,38	0,35	0,59	0,16	0,34	0,53	-0,29	0,12	1																	
Sb	0,26	0,64	0,71	0,41	0,7	0,62	0,32	0,85	0,08	0,42	0,39	1																
Cs	0,1	0,6	0,92	0,4	0,81	0,71	0,59	0,74	0,15	0,65	0,39	0,75	1															
Ba	0,63	0,18	0,23	0,22	0,23	0,34	-0,02	0,22	-0,31	0,37	0,1	0,38	0,16	1														
La	0,38	0,63	0,83	0,35	0,69	0,77	0,37	0,64	0,18	0,66	0,04	0,76	0,85	0,37	1													
Ce	0,35	0,53	0,78	0,02	0,67	0,93	0,23	0,49	-0,2	0,74	0,1	0,55	0,7	0,37	0,77	1												
Nd	-0,21	0,13	-0,05	-0,06	-0,11	-0,12	0,01	-0,21	0,01	-0,14	-0,1	-0,29	0,03	-0,37	-0,08	-0,08	1											
Sm	0,27	0,67	0,89	0,34	0,81	0,75	0,43	0,67	0,05	0,65	0,3	0,73	0,92	0,24	0,92	0,75	0,08	1										
Eu	0,41	0,63	0,75	0,47	0,75	0,73	0,34	0,57	0,08	0,48	0,19	0,67	0,62	0,5	0,75	0,63	-0,34	0,69	1									
Tb	0,47	0,23	0,24	0,02	0,16	0,42	0,26	-0,01	-0,19	0,36	-0,23	-0,04	0,22	0,34	0,35	0,4	0,42	0,33	0,22	1								
Yb	0,44	0,56	0,74	0,21	0,6	0,75	0,37	0,53	0,17	0,39	0,17	0,58	0,75	0,17	0,78	0,61	0,05	0,79	0,61	0,33	1							
Lu	0,39	0,51	0,86	0,29	0,71	0,88	0,5	0,52	0,02	0,72	0,11	0,56	0,79	0,41	0,81	0,85	-0,12	0,75	0,74	0,47	0,76	1						
Hf	-0,12	-0,26	0,02	-0,2	-0,06	0,17	-0,2	0,14	-0,32	0,08	-0,09	0,17	0	0,2	-0,1	0,13	-0,26	-0,19	-0,03	-0,02	-0,15	0,15	1					
Ta	0,16	0,79	0,66	0,42	0,74	0,56	0,48	0,63	-0,19	0,36	0,6	0,55	0,67	0,17	0,52	0,54	0	0,63	0,48	0,11	0,43	0,56	-0,15	1				
Au	0,05	-0,02	-0,37	-0,05	-0,38	-0,08	-0,01	-0,53	-0,22	-0,14	-0,19	-0,19	-0,28	0,24	-0,15	-0,14	0,02	-0,19	-0,1	0,24	-0,08	-0,12	-0,1	-0,08	1			
Hg	0,11	-0,15	0,28	0,14	0,26	0,15	0,07	0,15	-0,01	0,15	0,04	0,11	0,16	0,2	0,13	0,16	-0,02	0,09	0,22	0,06	0,19	0,2	-0,03	-0,13	-0,21	1		
Th	0	0,48	0,71	0,77	0,64	0,47	0,58	0,46	0,29	0,46	0,25	0,53	0,71	0,03	0,58	0,37	0,09	0,6	0,63	0,14	0,5	0,61	0,03	0,46	-0,13	0,21	1	
U	0,05	0,31	0,23	0,42	0,27	0,13	0,23	0,29	0,06	0,38	0,36	0,55	0,4	0,06	0,34	0,14	0,17	0,44	0,08	-0,09	0,21	0,03	-0,1	0,22	0,03	-0,06	0,37	1

Таблица 7.5 - Матрица коэффициентов парной корреляции концентраций химических элементов по методу ИНАА в почвах в окрестностях Павлодарского НПЗ (10 проб, критическое значение коэффициента корреляции 0,76 при доверительной вероятности 0,01)

	Na	Ca	Sc	Cr	Fe	Co	Zn	As	Br	Rb	Sr	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Hf	Ta	Au	Hg	Th	U
Na	1																											
Ca	-0,41	1																										
Sc	-0,47	0,92	1																									
Cr	-0,27	0,82	0,87	1																								
Fe	-0,43	0,88	0,99	0,89	1																							
Co	-0,53	0,89	0,99	0,85	0,98	1																						
Zn	-0,5	0,89	0,98	0,86	0,96	0,97	1																					
As	-0,4	0,61	0,7	0,71	0,69	0,7	0,67	1																				
Br	-0,23	0,48	0,47	0,36	0,46	0,47	0,36	0,08	1																			
Rb	-0,34	0,8	0,92	0,75	0,92	0,89	0,88	0,81	0,3	1																		
Sr	0,48	0,07	-0,18	-0,2	-0,24	-0,24	-0,22	-0,26	-0,22	-0,14	1																	
Sb	-0,4	0,88	0,92	0,9	0,91	0,9	0,92	0,87	0,31	0,91	-0,2	1																
Cs	-0,66	0,9	0,95	0,72	0,92	0,94	0,94	0,63	0,47	0,87	-0,19	0,85	1															
Ba	0,27	0,07	0,29	0,37	0,34	0,27	0,31	0,32	0,15	0,36	-0,53	0,38	0,1	1														
La	-0,4	0,95	0,94	0,89	0,93	0,9	0,9	0,6	0,57	0,82	-0,07	0,88	0,89	0,17	1													
Ce	-0,31	0,92	0,86	0,88	0,86	0,81	0,82	0,51	0,62	0,71	-0,05	0,82	0,8	0,18	0,98	1												
Nd	0,22	0,36	0,5	0,64	0,57	0,46	0,53	0,4	-0,22	0,57	0,06	0,53	0,31	0,41	0,48	0,43	1											
Sm	-0,26	0,89	0,9	0,9	0,93	0,86	0,9	0,55	0,48	0,8	-0,16	0,86	0,82	0,37	0,95	0,95	0,61	1										
Eu	-0,42	0,84	0,9	0,9	0,93	0,88	0,85	0,79	0,47	0,88	-0,31	0,92	0,84	0,35	0,92	0,88	0,51	0,91	1									
Tb	-0,28	0,82	0,94	0,85	0,97	0,93	0,93	0,69	0,26	0,94	-0,15	0,89	0,85	0,4	0,86	0,77	0,72	0,9	0,88	1								
Yb	-0,09	0,75	0,84	0,68	0,85	0,84	0,78	0,37	0,51	0,75	0,05	0,64	0,72	0,28	0,76	0,69	0,5	0,77	0,67	0,84	1							
Lu	-0,04	0,75	0,85	0,75	0,87	0,84	0,8	0,42	0,51	0,77	-0,02	0,69	0,7	0,41	0,78	0,73	0,55	0,81	0,71	0,87	0,99	1						
Hf	0,38	0,47	0,54	0,54	0,55	0,52	0,47	0,33	0,21	0,56	0,34	0,46	0,31	0,34	0,47	0,41	0,61	0,48	0,4	0,63	0,82	0,82	1					
Ta	-0,36	0,33	0,41	0,3	0,4	0,48	0,4	0,34	0,45	0,3	-0,53	0,37	0,38	0,41	0,24	0,22	-0,27	0,26	0,34	0,3	0,4	0,45	0,17	1				
Au	0,14	-0,28	-0,32	-0,24	-0,26	-0,34	-0,2	-0,38	-0,42	-0,29	-0,21	-0,28	-0,24	0,17	-0,28	-0,21	0,08	-0,04	-0,21	-0,15	-0,35	-0,3	-0,47	-0,17	1			
Hg	0,15	-0,39	-0,23	-0,4	-0,23	-0,25	-0,22	-0,47	-0,17	-0,18	0,2	-0,43	-0,18	-0,22	-0,25	-0,32	0,18	-0,26	-0,38	-0,16	-0,08	-0,17	-0,04	-0,66	0,02	1		
Th	-0,47	0,89	0,81	0,84	0,82	0,79	0,84	0,56	0,26	0,67	-0,11	0,82	0,8	0,07	0,87	0,87	0,44	0,88	0,83	0,78	0,56	0,6	0,23	0,26	0,07	-0,45	1	
U	0,1	0,55	0,65	0,6	0,69	0,63	0,57	0,54	0,09	0,76	0,25	0,59	0,49	0,16	0,58	0,48	0,72	0,57	0,61	0,78	0,79	0,77	0,85	0,02	-0,4	0,04	0,41	1

Кластерный анализ позволили выявить ассоциации элементов в почвах исследуемых территорий, имеющие значимые связи (рисунок 7.1-7.3). Рассмотрели отдельно сложившиеся ассоциации элементов в почвах каждого района исследования.

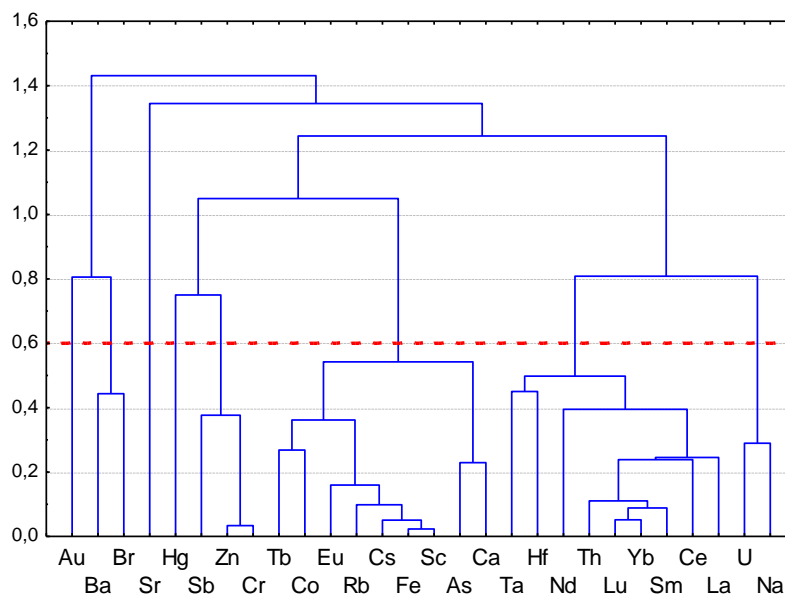


Рисунок 7.1 - Дендрограмма корреляционной матрицы геохимического спектра микроэлементов по методу ИНАА ($N=24$; $1-r_{0,05}=0,6$) почвогрунтов в окрестностях Омского НПЗ

В почвогрунтах в окрестности Омского НПЗ выделяются группы ассоциации элементов: Sc-Fe-Cs-Rb-Eu-Co-Tb; Zn-Cr-Sb; As-Ca; Th-Lu-Yb-Sm-Ce-La; U-Na; и менее значимые ассоциации: Ba-Br; Ta-Hf.

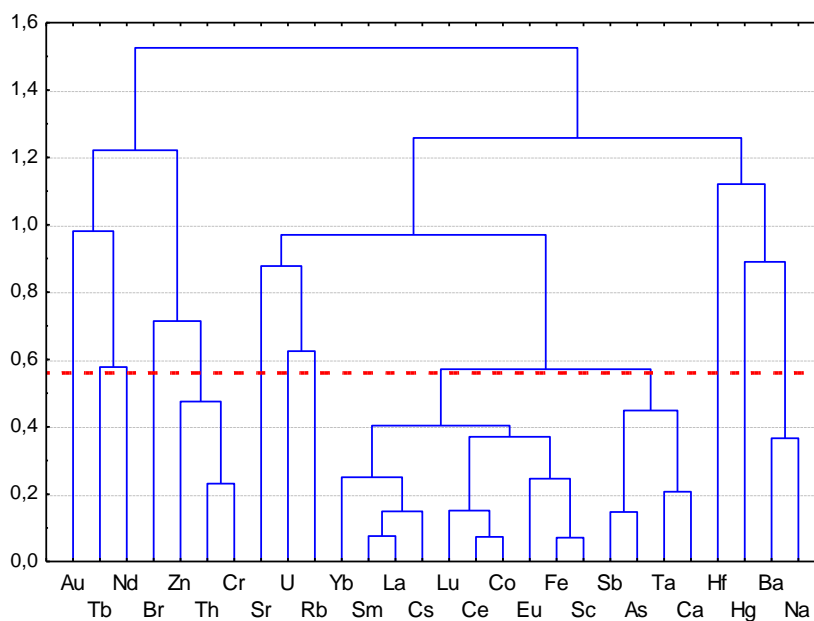


Рисунок 7.2 - Дендрограмма корреляционной матрицы геохимического спектра микроэлементов по методу ИНАА ($N=20$; $1-r_{0,05}=0,56$) почв в окрестностях Ачинского НПЗ

В почвах из окрестностей Ачинского НПЗ выделяются такие группы ассоциации элементов: 1) Yb-Sm-La-Cs-Lu-Ce-Co-Eu-Sc; 2) As-Sb; 3) Ta-Ca; 4) Ba-Na; 5) Cr-Th-Zn; и менее значимые ассоциации: Tb-Nd; U-Rb; As-Sb- Ta-Ca.

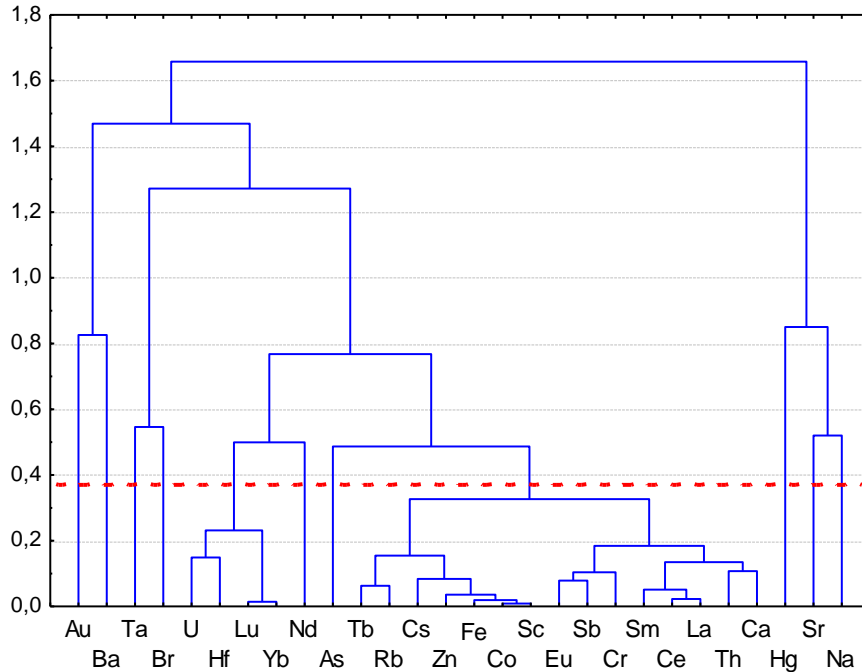


Рисунок 7.3 - Дендрограмма корреляционной матрицы геохимического спектра микроэлементов по методу ИНАА (N=10; $1-r_{0,05}=0,37$) почвогрунтов в окрестностях Павлодарского НПЗ

В почвах в районе Павлодарского НПЗ выделяются следующие ассоциации элементов: 1) U-Hf-Lu-Yb-Nd; 2) Tb-Rb-Cs-Zn-Fe-Co-Sc; 3) Eu-Sb-Cr-Sm-Ce-La-Th-Ca; 4) Sr-Na; 5) Ta-Br; и менее значимые ассоциации: Hg-Sr-Na; Au-Ba.

Итак, выделены ассоциации элементов, характеризующие отдельно каждый район исследования: As-Ca, Zn-Cr-Sb – район Омского НПЗ, Sb-As, Cr-Th-Zn – район Ачинского НПЗ, Hg-Sr-Na – район Павлодарского НПЗ.

Так как для рассматриваемых территорий сложно выбрать единую норму фоновых значений химических элементов, рассмотрим коэффициенты (кларки) концентраций химических элементов по отношению к значениям кларков элементов в земной коре разных авторов и средним содержаниям химических элементов в почвах Мира (по Bowen) и почвах Земли (по Виноградову, 1957) (рисунок 7.4-7.6)

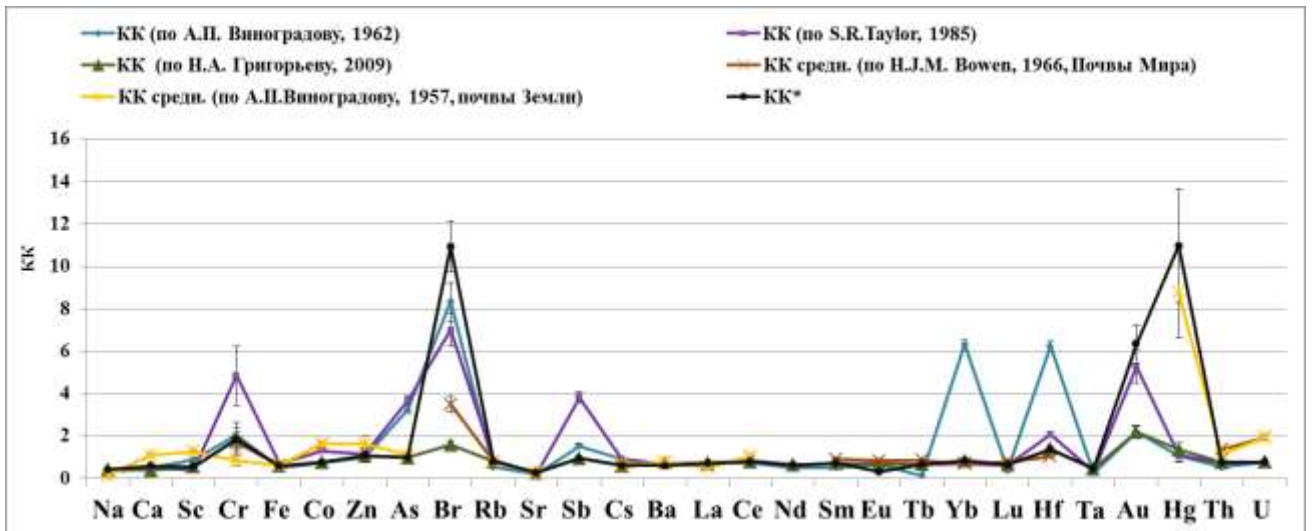


Рисунок 7.4 – Кларки (коэффициенты) концентраций химических элементов почв в окрестности Омского НПЗ (КК* - Br по Ведеполу; Au по Руднику, Гао; Hg, Cr, As, Sb и остальные по Григорьеву. (Григорьев, 2009; Rudnick, Gao, 2003; Wedepohl, 1995))

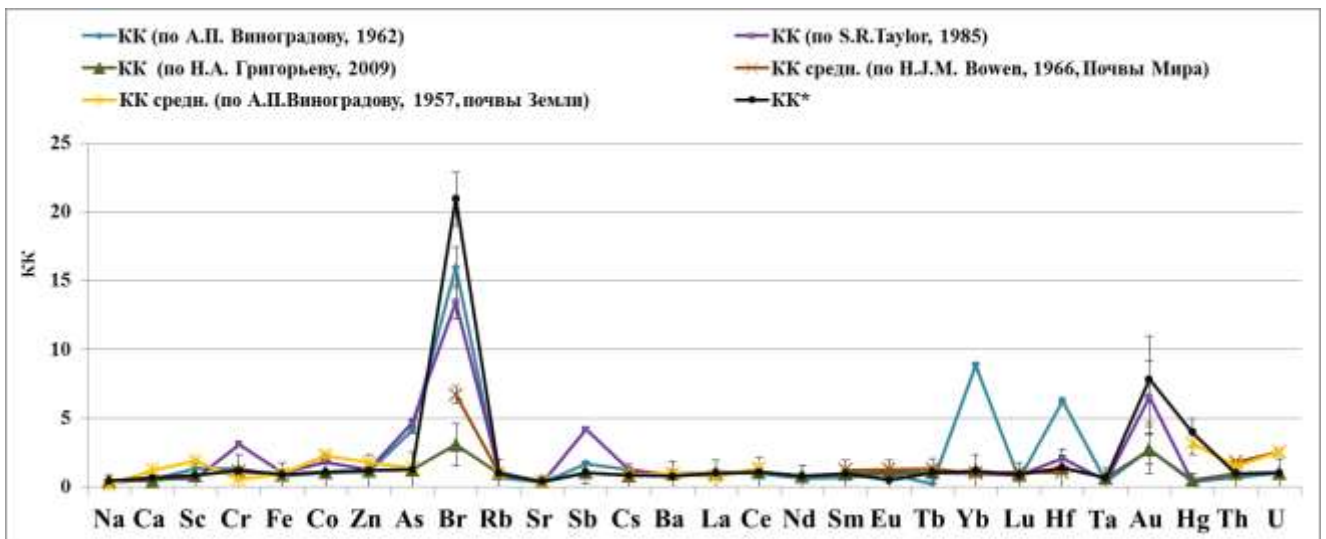


Рисунок 7.5 – Кларки (коэффициенты) концентраций химических элементов почв в окрестности Ачинского НПЗ (КК* - Br по Ведеполу; Au по Руднику и Гао; Hg, Cr, As, Sb и остальные по Н.А. Григорьеву (Григорьев, 2009; Rudnick, Gao, 2003; Wedepohl, 1995))

Как видно на рисунках 7.4-7.6, использован еще один кларк концентраций, относительно кларков в земной коре по А.Н. Григорьеву, К.Х. Ведеполу, Р.Л.Руднику и С.Гао. Обоснованность выбора эталонов кларков для разных элементов предложена современным ученым Н.С.Касимовым (Касимов и др., 2015).

Далее уровень содержания химических элементов в почвах и почвогрунтах исследуемых территорий рассмотрим на одном графике в сравнении с кларками в земной коре отдельно по Н.А.Григорьеву (рисунок 7.7)

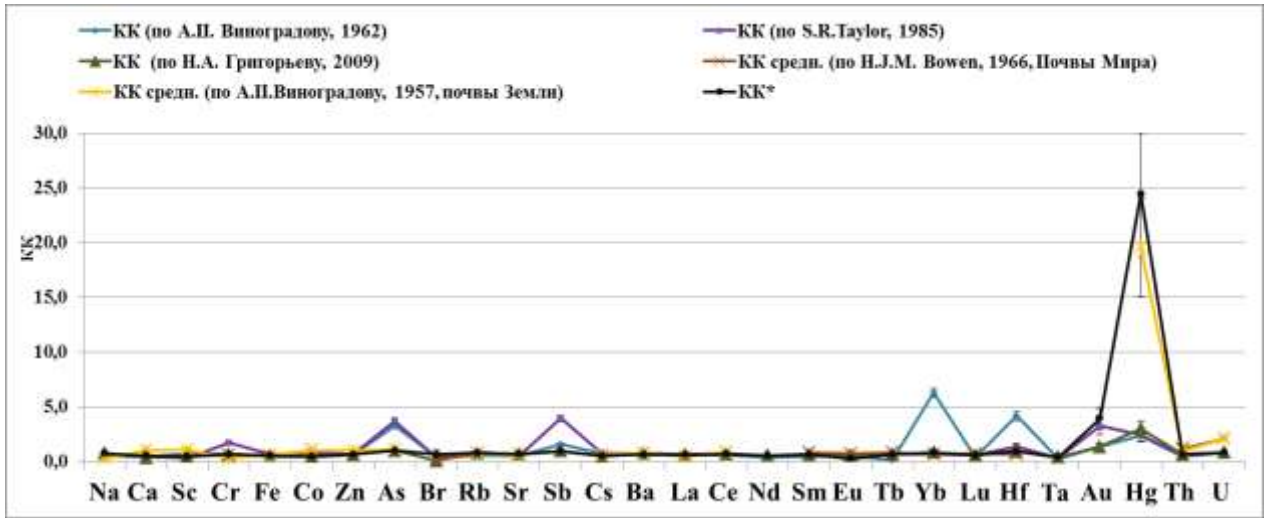
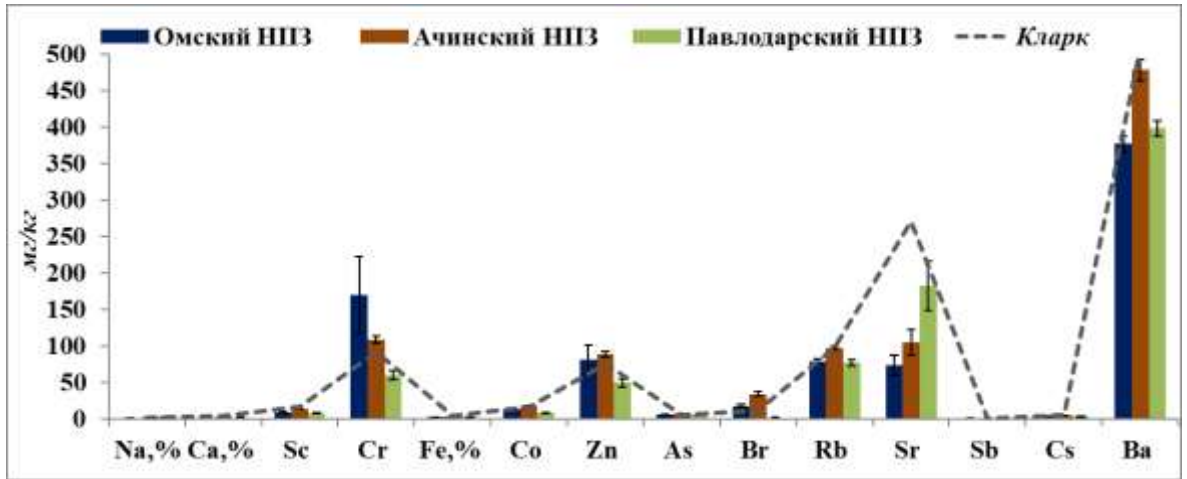


Рисунок 7.6 – Кларки (коэффициенты) концентраций химических элементов почвогрунтов в окрестности Павлодарского НПЗ (КК* - Вr по Ведеполу; Au по Руднику и Гао; Hg, Cr, As, Sb и остальные по Н.А. Григорьеву. (Григорьев, 2009; Rudnick, Gao, 2003; Wedepohl, 1995))



продолжение рисунка 7.7

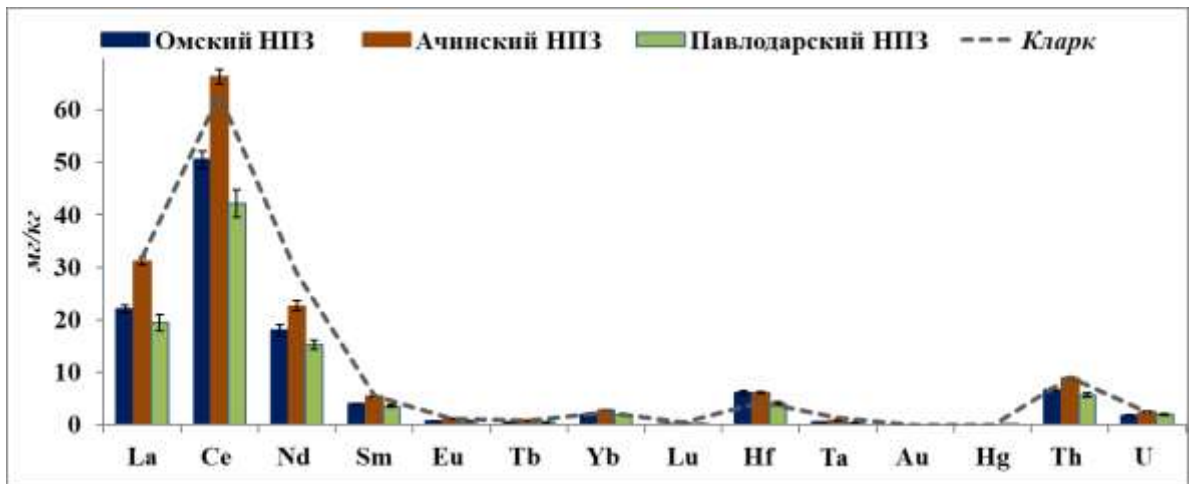


Рисунок 7.7 – Средние содержания химических элементов в почвах и почвогрунтах в окрестностях Омского, Ачинского и Павлодарского НПЗ и кларки элементов в земной коре (по Григорьеву, 2009)

Таким образом, геохимическая специализация почв и почвогрунтов в окрестностях исследуемых НПЗ выражена формулами в таблице 7.6 (в числителе концентрирующиеся элементы с $K_k > 1,5$; а в знаменателе рассеивающиеся элементы с $K_p > 1,5$).

Таблица 7.6 – Геохимическая специализация почв и почвогрунтов в окрестностях Омского, Ачинского и Павлодарского НПЗ (относительно кларков Григорьева, 2009)

Район исследования	Формула геохимической специализации
Омский НПЗ	$\frac{\mathbf{Hg_{11} Br_{10} Au_6 Cr_2}}{Sr_4 Ca_3 Na_{2,3} Ta_{2,2} Sc_{1,8} Fe_{1,7} Cs_{1,6} Eu_{1,6}}$
Ачинский НПЗ	$\frac{\mathbf{Br_{20} Au_7}}{Sr_3 Ca_{2,4} Na_{2,3} Ta_{1,5}}$
Павлодарский НПЗ	$\frac{\mathbf{Hg_{24} Au_4}}{Br_{10} Ca_{2,7} Ta_{2,5} Sc_{2,1} Co_{2,1} Cs_2 Nd_{1,9} Fe_{1,8} Eu_{1,8} Lu_{1,7} Th_{1,6} La_{1,6}}$

Из анализа видно, что значения коэффициента рассеивания K_p (в знаменателе, таблица 7.6) у большинства элементов невысокие ($K_p < 3$). Можно сделать вывод, что элементы имеют около-кларковые содержания. Однако, почвогрунты из окрестностей Омского НПЗ обеднены Sr и Ca (в 3-4 раза), почвы из окрестностей Ачинского НПЗ обеднены Sr (в 3 раза), почвы из окрестностей Павлодарского НПЗ обеднены Br (в 10 раз), Ca (в 3 раза). Выделяются концентрирующиеся элементы ($1,5 < K_k < 10$) (Br, Au, Cr) в почвогрунтах в районе расположения Омского НПЗ, (Au) – в почвах и почвогрунтах Ачинского и Павлодарского НПЗ; сильно концентрирующиеся ($K_k > 10$) (Hg) в почвогрунтах в районе размещения Омского и Павлодарского НПЗ, (Br) – в почвах в районе расположения Омского и Ачинского НПЗ.

При использовании кларков по Беусу (1981, по более устаревшим данным), формула геохимической специализации несколько преобразовывается (таблица 7.7; в числителе концентрирующиеся элементы с $K_k > 1,5$; а в знаменателе рассеивающиеся элементы с $K_p > 1,5$).

При сравнении средних содержаний элементов в почвах и почвогрунтах изучаемых территорий с кларками по Беусу (1981) выделено больше элементов, концентрирующихся в почвах. К концентрирующимся элементам (Br, Au, Cr) в почвогрунтах в окрестностях Омского НПЗ добавляются элементы Sb, As, Hf, Co, Zn, а Hg переходит в класс концентрирующихся элементов. Сильно концентрирующихся ($K_k > 10$) элементов не установлено. В почвах в окрестностях Ачинского НПЗ к концентрирующимся элементам (Au) добавляются элементы Sb, As, Cr, Co, Zn, Hf ($1,5 < K_k < 10$), Br также относится к сильно концентрирующимся элементам. В почвогрунтах в окрестности Павлодарского НПЗ к концентрирующимся элементам (Au) добавляются элементы Sb, As, Cr ($1,5 < K_k < 10$) и Hg. Сильно концентрирующихся не выявлено.

Таблица 7.7 – Геохимическая специализация почв и почвогрунтов в окрестностях Омского, Ачинского и Павлодарского НПЗ (относительно кларков А.А.Беуса, 1981)

Район исследования	Формула геохимической специализации
Омский НПЗ	$\frac{\mathbf{Br}_8 \mathbf{Au}_{7,9} \mathbf{Cr}_5 \mathbf{Sb}_{3,8} \mathbf{As}_3 \mathbf{Hg}_{2,7} \mathbf{Hf}_{1,8} \mathbf{Co}_{1,8} \mathbf{Zn}_{1,6}}{\mathbf{Lu}_{3,5} \mathbf{Ta}_{3,2} \mathbf{Sr}_{3,1} \mathbf{Na}_{2,5} \mathbf{Rb}_{2,3} \mathbf{Sm}_{2,2} \mathbf{La}_{2,1} \mathbf{Th}_2 \mathbf{Ba}_{1,8} \mathbf{Nd}_{1,8} \mathbf{Yb}_{1,7} \mathbf{Eu}_{1,7} \mathbf{Ce}_{1,7}}$ $\mathbf{Ca}_{1,7}$
Ачинский НПЗ	$\frac{\mathbf{Br}_{15} \mathbf{Au}_{10} \mathbf{Sb}_4 \mathbf{As}_4 \mathbf{Cr}_3 \mathbf{Co}_{2,5} \mathbf{Zn}_{1,7} \mathbf{Hf}_{1,7}}{\mathbf{Lu}_{2,6} \mathbf{Na}_{2,5} \mathbf{Ta}_{2,3} \mathbf{Sr}_{2,2} \mathbf{Rb}_{1,8} \mathbf{Sm}_{1,6} \mathbf{Th}_{1,6}}$
Павлодарский НПЗ	$\frac{\mathbf{Au}_5 \mathbf{Hg}_{4,3} \mathbf{Sb}_4 \mathbf{As}_3 \mathbf{Cr}_{1,8}}{\mathbf{Lu}_4 \mathbf{Ta}_{3,7} \mathbf{Th}_{2,4} \mathbf{Tb}_{2,4} \mathbf{Sm}_{2,4} \mathbf{La}_{2,4} \mathbf{Rb}_{2,3} \mathbf{Br}_2 \mathbf{Nd}_2 \mathbf{Eu}_{1,9} \mathbf{Ce}_{1,9} \mathbf{Ba}_{1,7} \mathbf{Yb}_{1,7} \mathbf{Ca}_{1,8}}$ $\mathbf{Fe}_{1,6}$

На выявленные высокие содержания Cr, Sb, As, Hg в почвах и почвогрунтах в окрестностях всех исследуемых НПЗ, а также Br, Co, Zn в почвогрунтах в окрестности Омского и Ачинского НПЗ относительно кларков в земной коре может влиять, как природный, так и техногенный фактор. Для промышленных зон характерно накопление таких элементов как Cr, Sb, As, Hg, Co, Zn в почвах и твердых частицах (Касимов, 2016; Хасанова и др., 2017). Средние содержания Co (12; 19; 10 мг/кг) и Zn (66; 86; 61 мг/кг) в почвах в окрестностях Омского, Ачинского и Павлодарского заводов соответственно, в целом, согласуются с данными по их уровню содержания в почвообразующих породах (Co-11 мг/кг; Zn-62 мг/кг) и почвах (Co-13 мг/кг; Zn-73 мг/кг) (Сысо, 2004). Такие элементы как As, Sb и Cr могут поступать от объектов нефтепереработки. Известно, что для очистки сероводородных отходящих газов на различных НПЗ часто используется мышьяково-содовый способ (Лагутин, 2005), возможно, поэтому происходит непреднамеренный выброс мышьяка (As). В исследованиях, проведенных в Китае и Италии, также приводятся данные по повышенным значениям в почвах As и Cr, а также ряда других тяжелых металлов в районах расположения нефтеперерабатывающих заводов (Li et al., 2009; Nadal et al., 2004). В то же время среднее содержание мышьяка (As) в почвах в окрестностях исследуемых заводов (6-8 мг/кг) немного ниже его содержания, чем в почвообразующих породах (10 мг/кг) и почвах (13 мг/кг) Западной Сибири (Сысо, 2004), а содержание хрома в почвах в районах расположения Омского (120 мг/кг) и Ачинского НПЗ (106) выше его уровня содержания в почвообразующих породах (79 мг/кг) и почвах (84 мг/кг) Западной Сибири. Антропогенным источником поступления Sb могут служить печи по выработки тепла и энергии (сжигания топлива), обеспечивающих энергией все производственные процессы на нефтеперерабатывающих заводах, а также объектов ТЭЦ (Tian et al., 2012), работающих на угле в окрестностях Омского и Павлодарского НПЗ. Источниками поступления Hg могут быть

неорганизованные выбросы и газовые факела при первичных производственных процессах на НПЗ (Wilhelm, 2001) высокотемпературные операции на НПЗ (Кирюшин, 2013) и рядом работающие ТЭЦ (Янин, 1992; Ito et al., 2006) в районах расположения Омского и Ачинского НПЗ.

Общими характерными элементами, накапливающимися в почвогрунтах и почвах районов Омского, Ачинского НПЗ, являются Cr, Zn, Hf, Br, Au, Hg. Тогда как в почвах в районе Павлодарского НПЗ выявлены высоко накапливающиеся – Au и Hg. Остальные элементы имеют коэффициент концентрации < 1 . Однако, в районе Ачинского НПЗ наблюдаются элементы, так называемые «средне-накапливающиеся» в почвах, с коэффициентом концентрации от 1 до 3: Co, As, Sb, Ce, Tb, Yb, U.

Также для попытки выявления специфики содержания химических элементов в почвах исследуемых промышленных районов, средние содержания элементов в пробах сравнили с их местным фоном (рисунок 7.8-7.10). В качестве среднего содержания химических элементов в почвах г.Омска и фона использовали данные (Жорняк, Губина, 2017)

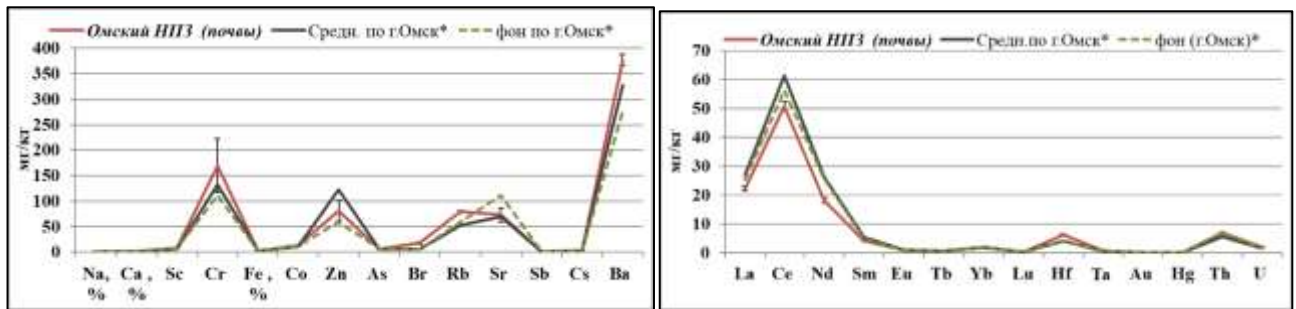


Рисунок 7.8 – Среднее содержание химических элементов в почвогрунтах в окрестности Омского НПЗ, (* по данным Жорняк, Губина, 2017)

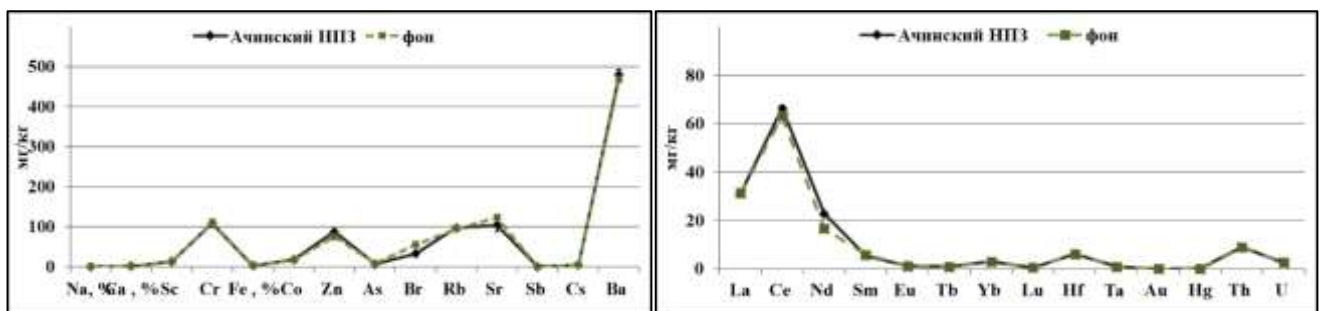


Рисунок 7.9 – среднее содержание химических элементов в почвах в окрестности Ачинского НПЗ (фон - п.Критово, 60 км от завода)

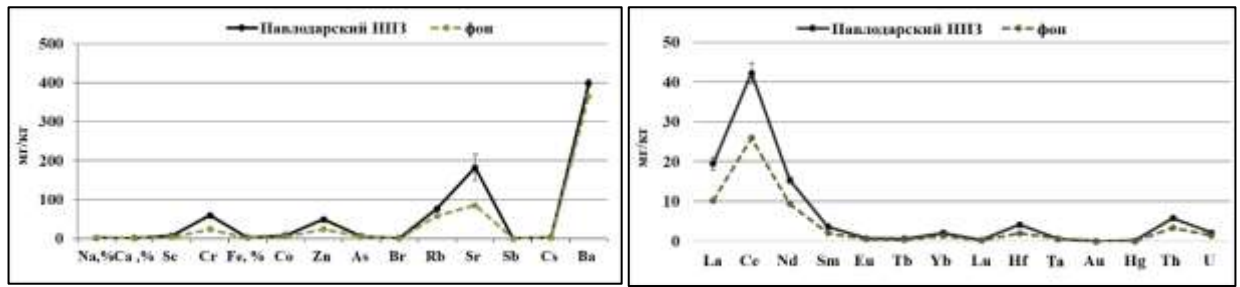


Рисунок 7.10 – среднее содержание химических элементов в почвах в окрестности Павлодарского НПЗ (фон – п. Ленинский, 40 км от завода)

В почвогрунтах в окрестности Омского НПЗ зафиксированы превышения Cr (в 2 раза), Zn (2 раза), Br (в 5 раз), Cs (в 2 раза), Ba (в 2 раза), Hf (в 2,5 раза) и Hg (в 6,7 раз) над фоном. Относительно к средним содержаниям химических элементов в почвах по г.Омск зафиксированы также превышения Br (в 5 раз), Cs (в 2 раза), Ba (в 1,5 раза), Hf, Ta (в 2 раза) и Hg (в 5 раз).

В почвогрунтах в районе Павлодарского НПЗ выявлены превышения таких элементов как Ca (в 2 раза), Rb (в 1,5 раза), Cs (в 1,7 раза), Tb и Yb (в 2 раза), Hf (в 3,5 раза), Th (в 1,5 раза), U (в 2,5 раза).

В почвах из окрестностей Ачинского НПЗ выявлены превышения над фоном таких элементов: Nd (в 1,5 раза) и Hg (в 2,5 раза). Содержание остальных элементов не отличаются от фоновых. Фоновые пробы были отобраны на расстоянии 50-60 км от завода в п.Критово.

Отдельно рассмотрим содержание токсичных элементов в составе проб почв из окрестностей исследуемых предприятий (таблица 7.8).

Таблица 7.8 - Содержание токсичных элементов в почвах и почвогрунтах в окрестностях исследуемых предприятий (мг/кг)

Элемент	Омский НПЗ (n=11)	Ачинский НПЗ (n=10)	Павлодарский НПЗ (n=5)	Кларк в земной коре			ПДК
				1	2	3	
Элементы 1 класса токсичности							
Pb	18,66±1,04 (14,7-26,5)	19,36±0,34 (18,2-21,6)	16,05±0,96 (13,7- 19,04)	17	16	18	32**
Hg*	0,09±0,03 (0,01-0,25)	0,04±0,02 (0,01- 0,16)	0,10±0,04 (0,02- 0,19)	0,065	0,083	н.д	2,1
Cd	0,18±0,02 (0,08- 0,40)	0,27±0,03 (0,17- 0,50)	0,16±0,01 (0,13- 0,18)	0,64	0,1	н.д	2**
Se	11,72±1,12 (6,6-18,2)	7,9±0,38 (6,2-9,41)	9,66±1,3 (6,3-13,1)	0,15	н.д.	н.д.	н.д.

окончание таблицы 7.8

As*	5,2±0,33 (3,45- 6,43)	7,81±0,5 (5,5-10,5)	6,35±0,6 (5,02- 8,42)	5,6	1,7	13	2**
Zn*	66,15±5,16 (39,8-100)	86,71±3,7 (68,7- 100)	61,4±6,15 (38,9- 75,7)	75	83	73	100**
Элементы 2 класса токсичности							
Sb*	0,77±0,07 (0,52- 1,2)	0,91±0,05 (0,72- 1,2)	0,73±0,08 (0,52- 0,98)	0,81	0,5	н.д.	4,5
Cu	63±34,4 (20,3- 406)	51,1±14,04 (31-176,8)	32,87±3,7 (26-45,2)	39	47	31	55
Co*	12,03±0,74 (8,4-16,4)	19,02±0,92 (15,6- 25,3)	9,84±0,8 (7,23- 11,5)	17	18	13	20**
Ni	20,9±2,6 (11,7-37,3)	27,58±2,42 (17,1- 40,7)	13,82±2,1 (9,7-21,6)	50	58	42	85
Cr*	120,35±10 (82-179)	105,66±7,7 (43,5-128)	68,69±6,9 (45,04-82,8)	92	83	84	100
Элементы 3 класса токсичности							
W	1,54±0,1 (0,92- 2)	1,78±0,05 (1,5-2,14)	1,62±0,33 (1,1-2,9)	2,03	1,3	н.д.	н.д.
Ba	392,22±16 (315,7-501)	472,8±18,6 (386-555)	401,38±18,5 (357,5-462,8)	510	650	541	н.д.
Sr	124,85±4,7 (97,7- 145)	154,73±3,1 (137-167)	161±26,1 (86-246,2)	270	340	209	н.д.
Mn	713,4±50,6 (320,3-907)	974±44,1 (819-1300)	566,46±119 (386,1-1039)	770	1000	797	1500
V	62,63±5,7 (35,7-95,1)	110,98±2,9 (102,7-131)	55,51±6,08 (37,3-75,1)	121	90	87	150
Sc*	8,36±0,66 (5,6-12,5)	13,89±0,4 (12,5- 16,1)	6,75±1,05 (4,33- 10,6)	16	10	н.д.	н.д.
V/Ni	2,9	4	4	2,4	1,5	2,1	
Cr/Ni	5,7	4	5	1,8	1,4	2	
Sr/Ba	0,3	0,3	0,4	0,5	0,5	0,4	

Примечание: по данным масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), * - по данным ИНАА; ± - станд.ошибка; в знаменателе –(min-max); ** - ОДК; 1 – по Григорьеву, 2009, 2 – по А.П. Виноградову, 3 – по А.И. Сысо, среднее содержание элементов в почвах Западной Сибири (Сысо, 2004))

В целом аномальные содержания токсичных элементов в почвах исследуемых территорий относительно ПДК/ОДК не установлено. Выявлено повышенное содержание As (в 2-3 раза) в почвах всех исследуемых районов по отношению к ОДК_{почв}. Содержание меди (Cu) и хрома (Cr) в почвах из окрестностей Омского и Ачинского НПЗ также немного выше значений кларков (в 1,5-2 раза) и средних значений содержания элементов в почвах Западной Сибири по А.И.Сысо (в 1,5 раза). Однако, в работе Дворецкой Ю.В (Дворецкая, 2007) обнаружено превышение ПДК в почвах г.Ачинска таких элементов: Pb, Mn, V, Cd, Zn, Sr, Cu, Ni.

В почвах района Ачинского НПЗ зафиксировано повышенное содержание Cd и Sb (в 2 раза) по отношению к его кларку по А.П.Виноградову. Селен превышает кларковое значение (по Григорьеву, 2009) в пробах почв всех исследуемых территорий.

Анализ данных показал, что такие элементы как Cd, Cu, Se высоко накапливаются в почвах на всех исследуемых территориях относительно кларков земной коры. Для почв районов Омского и Ачинского НПЗ характерно накопление Pb, Cr; для почв районов Ачинского и Павлодарского НПЗ характерно накопление As. Также в окрестностях Ачинского НПЗ наблюдается накопление Zn, Sb, Co, Mn и V в почвах. В работе (Nadal et al., 2004) на различных промышленных объектах Таррагонского уезда (Испания) со множеством числом нефтехимических производств были исследованы образцы почв, в которых были обнаружены незначительно высокие содержания As, Cr и V, что может свидетельствовать о возможном их поступлении от объектов нефтехимической отрасли. А высоким накоплением ртути в почвогрунтах характеризуется район Павлодарского НПЗ, о вероятном поступлении которого, было описано выше по тексту. Также присутствие ртути на данной территории может объясняться локальной особенностью ртутного загрязнения (Шахова, 2016).

Выявленные геохимические данные почвенного покрова позволяют провести общую оценку состояния почв и почвогрунтов на изучаемых территориях по суммарному показателю загрязнения почв. Значения СПЗ почв, рассчитанные с K_k по Григорьеву, составляет: в районе расположения Омского НПЗ – 27 единиц, Ачинского НПЗ – 28 и Павлодарского НПЗ – 27 единиц, что все значения СПЗ соответствуют средней степени загрязнения ($16 < Z_c < 32$) согласно градации (Методические рекомендации..., 2006 с изм. Н.С.Касимов и др., 2012).

Полученные показатели СПЗ почв, рассчитанные с K_k по Беусу, имеют другие значения, за исключением значения СПЗ почв для района Омского НПЗ. В окрестности Ачинского НПЗ значение СПЗ выросло и составило 35 единиц, что соответствует высокому уровню загрязнения почв химическими элементами ($32 < Z_c < 64$). Тогда как, в районе расположения Павлодарского НПЗ суммарный показатель загрязнения почв составляет 13 единиц и относится к территориям с низким уровнем загрязнения химическими элементами ($Z_c < 16$). Таким образом, утверждать о возможном возникновении опасности от загрязнения почвенного покрова на изучаемых

территориях для здоровья населения, проживающих в близлежащих населенных пунктах, необходимо с более детальными исследованиями на данных территориях, но потенциальная опасность всегда сохраняется в условиях постоянного поступления химических элементов в почвы и их постепенного накопления в ней.

Сравнительная характеристика содержаний химических элементов в пробах твердой фазы снега и почвах исследуемых территорий. Сравнение средних содержаний химических элементов в двух средах (твердой фазе снега и почвах) в окрестностях исследуемых заводов произвели путем их нормирования к кларкам земной коры (по Беусу, 1981) (таблица 7.9).

Таблица 7.9 – геохимические ряды элементов в твердой фазе снега и почвах в окрестностях исследуемых заводов.

Район исследования	Твердая фаза снега	Почвы
Омский НПЗ	Au₃₈₈ - Sb₃₆ - Cr = Zn₁₄ - As₁₀ - La_{7,5} - Br = Hg_{5,5} - Co₄ - Sr = Hf = U_{3,4} - Ba = Ce = Nd₂ - Sc = Fe Cs = Yb_{1,5} - Sm = Eu = Th_{1,8} - Tb = Lu = Ta₁ - Na = Ca = Rb_{0,4}	Au₈ - Br₈ - Cr₅ - Sb₄ - As₃ - Hg_{2,7} - Co = Hf_{1,8} - Zn_{1,6} - Sc = Fe = Cs = U_{0,8} - Ca = Ba = Ce = Eu = Yb_{0,7} - La = Nd = Sm = Th_{0,5} - Na = Rb = Tb_{0,4} - Sr = Lu = Ta_{0,3}
Павлодарский НПЗ	Au₈₀ - Cr₆₀ - Sb = Hg₁₁ - Zn_{7,2} - As₅ - Co = U = Ba₂ - Br_{2,7} - Sc = Sr = Hf_{1,2} = Eu_{0,9} = Fe = Cs = Ce = Nd = Yb_{0,7} = La = Sm_{0,6} - Ca_{0,5} - Na = Tb = Lu = Ta_{0,4} - Rb_{0,2} = Th_{0,03}	Au₅ - Hg₄ = Sb₄ - As₃ - Cr_{1,8} - Co = Hf = Zn₁ - Sr = U_{0,8} - Na = Sc = Cs_{0,7} - Ca = Fe = Ba₂ = Yb_{0,6} - Br = Ce = Eu = Nd_{0,5} - Rb = La = Sm = Tb = Th_{0,4} - Lu = Ta_{0,3}
Ачинский НПЗ	Au₃₂₈ - Sb_{8,4} - Ca_{5,3} - As_{4,3} - Zn₄ - Sr = Hg_{2,3} - Cr₂ - Co_{1,8} - Br_{1,6} - U_{0,9} - Fe = Na_{0,8} - Sc = Cs = Ba = Nd = Eu = Hf_{0,4} - La = Ce = Sm = Yb_{0,3} Rb = Tb = Lu = Ta = Th_{0,2}	Br₁₅ - Au_{9,8} - Sb_{4,2} - As_{3,7} - Cr_{3,2} - Co_{2,5} - Hf_{1,8} - Zn_{1,7} - Sc = Cs_{1,2} - Fe = Eu = Hg = U₁ Ce = Yb_{0,8} - Ca = Ba = La = Nd = Tb_{0,7} = Rb = Sm = Sr = Th_{0,5} - Na = Lu = Ta_{0,4}

Жирным выделены элементы > 1,5 кларка элементов

Сравнительная характеристика содержаний (средних значений) химических элементов в пробах твердой фазы снега и почвах в окрестностях Омского, Ачинского и Павлодарского НПЗ приведена на рисунках 7.11-7.13

Выявлено, что в окрестности Омского НПЗ содержание большинства химических элементов в твердой фазе снежного покрова выше, чем таковых в почвах. Причем содержание Zn выше в 8 раз, Sr – в 10 раз, Ba – в 4 раза, La – в 15 раз выше. Примерно одинаковые значения по содержанию элементов имеют Na, Rb, Tb, Lu и лишь содержание Br выше в почвах в 6 раз.

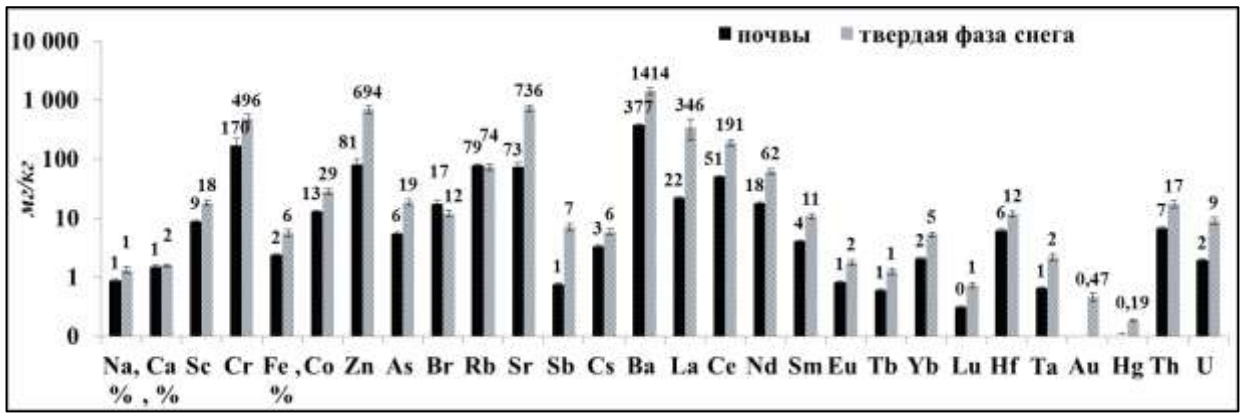


Рисунок 7.11 – содержание химических элементов в твердой фазе снега и почвах (по методу ИНАА) в окрестности Омского нефтеперерабатывающего завода, мг/кг ($n_{\text{тв.ф}}=24$; $n_{\text{почв}}=24$)

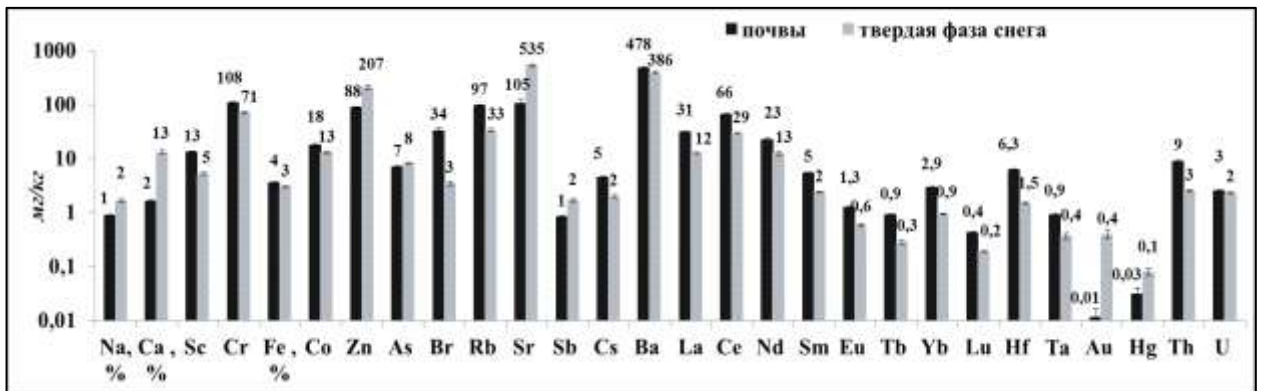


Рисунок 7.12 – содержание химических элементов в твердой фазе снега и почвах (по методу ИНАА) в окрестности Ачинского нефтеперерабатывающего завода, мг/кг ($n_{\text{тв.ф}}=20$; $n_{\text{почв}}=20$)

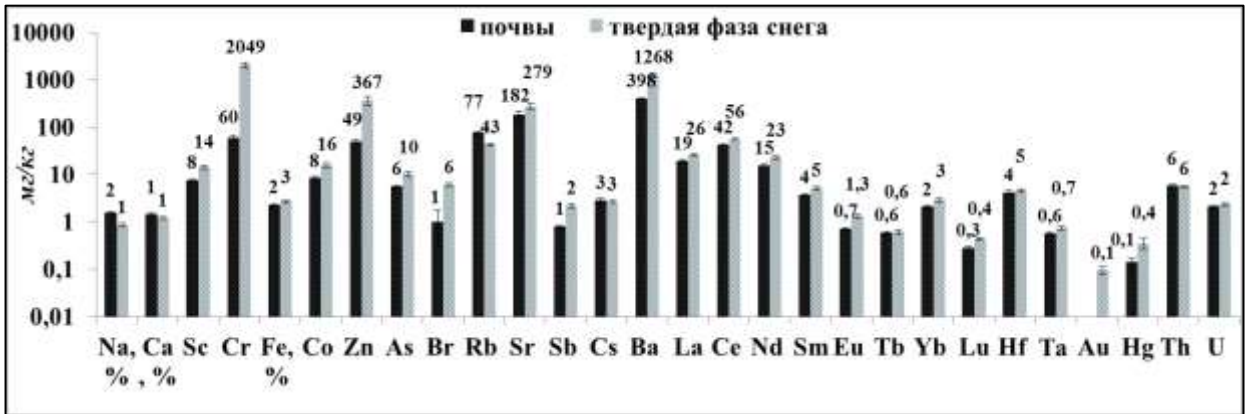


Рисунок 7.13 – содержание химических элементов в твердой фазе снега и почвах (по методу ИНАА) в окрестности Павлодарского нефтеперерабатывающего завода, мг/кг ($n_{\text{тв.ф}}=10$; $n_{\text{почв}}=10$)

В районе Ачинского НПЗ установлено, что содержание Na, Ca, Zn, As, Sr, Sb, Au, Hg в твердой фазе снега выше содержания таковых в почвах. При чем Ca выше в твердой составляющей снега в 6,5 раз, чем в почвах, Sr - в 5 раз, Hg в 3 раза. Одинаковые значения по

содержанию в твердой фазе снега и почвах имеют Tb, Lu, Ta, Th, U, значения содержания остальных элементов в почвах выше, чем в твердой фазе снега.

Территория Павлодарского НПЗ характеризуется высоким накоплением элементов в твердой фазе снега, чем таковыми в почвах. При чем содержание Cr в твердой фазе снега выше в 34 раза, чем в пробах почв, Zn выше в 7 раз в твердой фазе снега, чем в почвах, Вг – в 6 раз выше, Hg – в 4 раза.

С помощью параматрических (Колмагрова-Смирнова) и непараметрических (Манна-Уитни) критериев сраненния двух независимых выборок установили значимости различия по содержанию химических элементов в твердой фазе снега и почвах исследуемых территорий (таблица 7.10).

Таблица 7.10 – ранжирование элементов по степени различия содержания химических элементов в системе «твердый осадок снега-почва» (по методам ИНАА и ИСП)

Омский НПЗ				
	Статистическ и значимые $0,05 > p \geq 0,005$	Сильно значимые $0,005 > p \geq 0,0005$	Высоко значимые $0,0005 > p$	Не значимые $p \geq 0,1$ или Слабо значимые $0,1 > p \geq 0,05$
Твердая фаза снега	Hf, Cs	Eu, Ta	Cr, Sb, Fe, Zn, Sc, Co, As, Sr, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb, Lu, Hg, Au, Th, U	Rb Na, Ca
Почва	Вг	-	-	
Ачинский НПЗ				
	Статистическ и значимые $0,05 > p \geq 0,005$	Сильно значимые $0,005 > p \geq 0,0005$	Высоко значимые $0,0005 > p$	Не значимые $p \geq 0,1$ или Слабо значимые $0,1 > p \geq 0,05$
Твердая фаза снега	As	-	Na, Ca, Fe, Sr, Sb, Lu, Zn, Au, Hg	U
Почва	Ba	-	Sc, Cr, Co, Br, Rb, Cs, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Ta, Hf, Th,	
Павлодарский НПЗ				
	Статистическ и значимые $0,05 > p \geq 0,005$	Сильно значимые $0,005 > p \geq 0,0005$	Высоко значимые $0,0005 > p$	Не значимые $p \geq 0,1$ или Слабо значимые $0,1 > p \geq 0,05$
Твердая фаза снега	La, Ce, Hg, Sr	Co, Zn, As, nd, Sm, Yb, Lu, Br	Sc, Cr, Sb, Ba, Eu, Au	Ca, Fe, Cs, Hf, Ta, Th, U, Tb
Почва	-	-	Na, Rb,	

Параметрические критерии применялись для элементов, имеющих нормальный закон распределения, и непараматрический – для элементов с ненормальным (логнормальным) законом распределения элементов.

Содержания большинства химических элементов в твердой фазе снега в окрестностях Омского и Павлодарского НПЗ сильно значимо и высоко значимо выше, чем таковые в почвах. Тогда как, в окрестности Ачинского НПЗ установлено, что содержания большинства химических элементов высоко значимо выше в почвах, чем таковых в твердой фазе снега. Наблюдаемые закономерности могут быть связаны с тем, что в районах расположения Омского НПЗ и Павлодарского НПЗ функционирует ряд других предприятий (в радиусе 10 км), а в районе расположения Ачинского НПЗ отсутствуют другие промышленные предприятия.

Можно предположить, что в зимний период химические элементы, поступающие в атмосферу, а затем на снежный покров имеют преимущественно техногенное происхождение. Однако, поступая в почвы и почвогрунты, твердая фаза снега составляет небольшую долю от общей массы почв. Причем в почвах происходят биогеохимические процессы, процессы самоочищения. Однако при постоянном техногенном пресе и при возрастающей нагрузке в почвах начинается процесс постепенного накопления химических элементов.

Вывод. Впервые установлена геохимическая характеристика почв в окрестностях Омского, Ачинского и Павлодарского НПЗ. В целом не выявлено аномалий по уровню содержания химических элементов в почвах относительно кларков земной коры, почв Мира и почв Западной Сибири на данном этапе.

Выделены группы элементов, с различной степенью аккумуляции (относительно кларков земной коры по Григорьеву, 2009) в почвах и почвогрунтах исследуемых территорий (нижние индексы - K_k): Hg₁₁>Br₁₀>Au₆>Cr₂ в окрестностях Омского НПЗ; Br₂₀>Au₇ в окрестностях Ачинского НПЗ; Hg₂₄>Au₄ в окрестности Павлодарского НПЗ. Более широкий набор элементов, накапливающихся в почвах и почвогрунтах исследуемых территорий выделяется относительно кларков земной коры по Беусу, (1981): Br₈>Au_{7,9}>Cr₅>Sb_{3,8}>As₃>Hg_{2,7}>Hf_{1,8}>Co_{1,8}>Zn_{1,6} - окрестностях Омского НПЗ; Br₁₅>Au₁₀>Sb₄>As₄>Cr₃>Co_{2,5}>Zn_{1,7}>Hf_{1,7} - в окрестностях Ачинского НПЗ; Au₅>Hg_{4,3}>Sb₄>As₃>Cr_{1,8} - в окрестности Павлодарского НПЗ.

По СПЗ установлен средний уровень загрязнения почв и почвогрунтов химическими элементами на всех исследуемых территориях размещения НПЗ (где приняты значения K_k по Григорьеву, 2009). Тогда как, СПЗ почв в окрестности Омского НПЗ соответствует среднему уровню загрязнения, Ачинского – высокому уровню загрязнения, Павлодарского – низкому уровню загрязнения (где приняты значения K_k по Беусу, 1981).

Сравнительная характеристика по уровню содержания химических элементов в твердой фазе снега и почвах показала, что у большинства элементов в окрестностях Омского и Павлодарского НПЗ уровень содержания элементов статистически, и высоко значимо выше в твердой фазе снега, чем их уровень содержания в почвах. А в окрестности Ачинского НПЗ уровень содержания большинства элементов в почвах статистически значимо и высоко значимо выше, чем таковых в твердой фазе снега.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Величина пылевой нагрузки в снежном покрове в окрестностях исследуемых нефтеперерабатывающих заводов соответствует низкой степени загрязнения с неопасной экологической ситуацией. Суммарный показатель загрязнения (СПЗ) в окрестностях Омского НПЗ составляет 324 единицы, определяющий очень высокую степень загрязнения и высоко опасную экологическую ситуацию на данной территории. Район размещения Павлодарского НПЗ относится к территории с высокой степенью загрязнения. В районах расположения Ачинского НПЗ и Томскнефтехима СПЗ составляет 81 и 67 единиц соответственно, что определяет данные территории со средним загрязнением и средней опасной экологической ситуации.

2. Высокие содержания ряда химических элементов в твердом осадке снега в окрестностях Омского НПЗ: Cr, Zn, As, Br, Sr, Ba, Sb, La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, U; Ачинского НПЗ: As, Na, U, Tb, Yb, La, Sm, Ba, Ca, Sr и Павлодарского НПЗ: As, Na, U, Tb, Yb, La, Sm, Ba, Cr, Ta, Lu, Ce и Hg могут быть связаны как с деятельностью самих предприятий, так и иметь дополнительные источники их поступления.

3. Установленное нарушенное (относительно фона) отношение La/Ce в твердой фазе снега в окрестностях Омского завода свидетельствуют о производстве катализаторов и их использовании в технологическом цикле, в состав которых входят редкоземельные элементы.

4. Для жидкой фазы снега в окрестностях Омского и Ачинского заводов выявлены характерные V/Ni-отношения, которые указывают на специфику объектов переработки нефти ванадиевого типа Западно-Сибирских месторождений.

5. Специфические особенности элементного состава твердой фазы снега из окрестностей исследуемых НПЗ отражаются в составе минеральных частиц: Омский завод – фосфаты, оксиды редких и редкоземельных элементов, Ачинский завод – V-Ni и Ca-содержащие фазы, Павлодарский завод – Cr-Fe-содержащие микрочастицы.

6. Суммарный показатель загрязнения почв и почвогрунтов составляет в окрестностях Омского НПЗ составляет 27 единиц, Ачинского НПЗ – 28 и Павлодарского НПЗ – 27 единиц, все значения соответствуют средней степени загрязнения ($16 < Z_c < 32$). Вклад в величину СПЗ вносят Hg, Br, Au.

7. Приток твердых частиц, в составе которых различные химические элементы в окрестностях Омского, Ачинского и Павлодарского нефтеперерабатывающих заводов формируется за счет различных процессов на объектах нефтепереработки, главным образом: котельно-печного парка, факельного хозяйства, каталитических процессов. Наличие на заводе дополнительного производства катализаторов, также вносит вклад в формирование состава атмосферных частиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абросимов, А.А. Экология переработки углеводородных систем / А.А. Абросимов. – М.: Химия, 2002. – 608 с.
2. Авалиани, С.Л. Системный анализ модельного риска для здоровья населения от загрязнения воздуха нефтеперерабатывающими предприятиями. 1.Выбросы и риски / Б.М. Балтер, Б.А. Ревич, М.В. Фаминская // Ученые записки Российского государственного социального университета. – 2012. – № 3. – С.120-134
3. Ажаев, Г.С. Оценка экологического состояния г. Павлодара по данным геохимического изучения жидких и пылевых атмосферных выпадений: автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук: 25.00.36 / Ажаев Галымбек Советович. – Томск, 2007. – 21с.
4. Арбузов, С.И. Геохимические исследования углей в Сибири //Известия Томского политехнического университета / С.И. Арбузов, Л.П Рихванов // Инжиниринг георесурсов. – 2009. – Т. 314. – № 1. – С. 96-100.
5. Артамонова, С.Ю. Минерально-геохимические индикаторы техногенных источников аэрозольного загрязнения / С.Ю. Артамонова, А.С. Лопухов, Л.В. Мирошниченко, Л.И. Разворотнева // Химия в интересах устойчивого развития. – 2007. – Т. 15. – № 6. – С. 643-652.
6. Арынова, Ш.Ж. Элементный состав солевых образований из природных пресных вод как индикатор экологической безопасности водопользования: дисс. ... канд. геол.-мин. наук: 25.00. 36 / Арынова Шынар Жаныбековна. – Томск, 2016. – 151 с
7. Аэрозоли Сибири / И. С. Андреева и др. // Отв. Ред. К. П. Куценогий. Рос. Акад. Наук Сиб. отделение. Ин-т химической кинетики и горения, Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2006. – 548 с.
8. Барановская, Н.В. Элементный состав биологических материалов и его использование для выявления антропогенно-измененных территорий (на примере южной части Томской области): автореф. на дис.канд.геол.-мин. наук: 03.00.16 / Барановская Наталья Владимировна. – Томск : Том. гос. ун-т, 2003. – 23 с.
9. Белозерова, О.Ю. Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ твердых осадков снегового покрова как индикаторов загрязнения окружающей среды / О.Ю. Белозерова, Г.П. Королева, Л.А. Павлова // Аналитика и контроль. – 2002. – № 4. – 2002. – С. 477-484.
10. Берлянд, М.Е. Методика расчета концентраций в атмосферном воздухе вредных веществ, содержащихся в выбросах предприятий. ОНД-86 / Н.К. Гасилина, Е.Л. Генихович, Р.И. Оникул // Л.: Гидрометеиздат, 1987. – 92 с.
11. Беус, А.А. Геохимия литосферы / А. А. Беус. – М.: Недра, 1981. – 335 с.

12. Большунова, Т.С. Распределение некоторых химических элементов в снеготалой воде из районов нефтедобывающего комплекса Томской области / Т.С. Большунова // Известия ТПУ. – 2013. – № 1. – С. 147-151
13. Бортникова, С.Б. Химический состав снегового покрова в зоне влияния промышленных предприятий: источники загрязнения и формы переноса элементов / Ю.Н. Викторова, С.О. Петровна, Е.П. Бессонова, С.Б. Бортникова, Н.А. Абросимова, А.Ю. Девятова // Интерэкспо Гео-Сибирь. – 2014. – Т. 2. – № 3. – С. 167-174.
14. Быстрицкий, В.С. Эколого-экономическая характеристика различных видов энергетических ресурсов [Электронный ресурс] / В. С. Быстрицкая // Информационно-экономические аспекты стандартизации и технического регулирования: Научный интернет-журнал. 2014. – № 2(18).
15. Валеева, Э.Т. Профессиональные заболевания и интоксикации, развивающиеся у работников нефтехимических производств в современных условиях / Э. Т. Валеева, А. Б. Бакирова, Л. К. Каримова, Р. Р. Галимова // Экология человека. – 2010. – №. 3. – С.19-23.
16. Валеева, Э.Т. Состояние здоровья лаборантов современных нефтехимических производств / Э. Т. Валеева, М. К. Гайнуллина, Л. К. Каримова, А. Б. Бакирова, М. Ф. Кабилова // Казанский медицинский журнал. – 2008. – Т. 89. – №. 4. – С.534-538.
17. Василенко, В.Н. Мониторинг загрязнения снежного покрова / В.Н. Василенко, И.М. Назаров, Ш.Д. Фридман. – Л.: Гидрометеиздат, 1985. – 185 с.
18. Виноградов, А. П. Введение в геохимию океана / А. П. Виноградов. – Наука, 1967. – 215 с.
19. Виноградов, А. П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах / А. П. Виноградов. – АН СССР, 1957. – 237 с.
20. Виноградов, А. П. Среднее содержание химических элементов в горных породах / А. П. Виноградов // геохимия. – 1962. – №. 7. – С. 555-571.
21. Власов, Д.В. Индикация по снежному покрову воздействия ОАО «Славнефть-ЯНОС» на ландшафты пригорода г. Ярославля для оценки экологического риска / Д. В. Власов, Д.Л. Голованов, Т.С. Кошовский, Г.А. Малахов, Т.Э. Минасян, А.В. Хлынина, Н.А. Чекменева, Л.В. Ястребова // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. – 2011. – №. 4. – С. 402-408.
22. Власов, Д.В. Геохимия тяжелых металлов и металлоидов в ландшафтах Восточного округа Москвы: дисс.... канд. геогр. наук: 25.00.23 // Власов Дмитрий Валентинович – М.: географ. ф-т МГУ. – 2015. – 160 с.

23. Волостнов, А.В. Методы исследования радиоактивных руд и минералов: учебное пособие / А.В. Волостнов // Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 162 с.
24. Воронцова, А. В. Геохимия снегового покрова в условиях городской среды / Е. М. Нестеров // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И Герцена. – 2012. – №. 147. – С.125-132
25. Габриелян, О.С. Химия. 10 класс. Углубленный уровень: учебник / О.С. Габриелян, И. Г. Остроумов, С. Ю. Пономарев. – 5-е изд., стереотип. – М.: Дрофа, 2017. – 368 с.
26. Гайнуллина, М. К. Критерии нарушения репродуктивного здоровья женщин-работниц нефтехимической отрасли промышленности / М. К. Гайнулина, Э. Т. Валеева, А.Х. Якупова, К.Ф. Сафина // Бюллетень Восточно-Сибирского научного центра Сибирского отделения Российской академии медицинских наук. – 2009. – №. 1. – С.107-110.
27. Гичев, Ю.П. Загрязнение окружающей среды и экологическая обусловленность патологии человека / Ю.П. Гичев // Экология. Серия аналитических обзоров мировой литературы. – 2003. – №. 68. – С. 1-138.
28. Глазов, А. В. Новые катализаторы каталитического крекинга серии «Люкс»: опыт разработки, производства и эксплуатации на ОАО «Сибнефть-Омский НПЗ» / А.В. Глазов, В. Н. Генералов, В. И. Горденко, В. П. Доронин, Дубков И. В. // Российский химический журнал. – 2007. – Т. 51. – №. 4. – С. 57-60.
29. Глазов, А.В. Разработка бицеолитного катализатора крекинга и результаты его эксплуатации на секции 200 комплекса КТ-1/1 / А. В. Глазов, В. И. Горденко, О. И. Дмитриченко, В. П. Доронин, Н. В. Короткова, П. В. Липин, Т. П. Сорокина // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. – №. 9. – С. 8
30. Глазовская, М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР / М. А. Глазовская. – М.: Высш. шк., 1988. – 328 с.
31. Глазовский, Н.Ф. Техногенные потоки вещества в биосфере / Н. Ф. Глазовский // Добыча полезных ископаемых и геохимия природных экосистем. – М.: Наука, 1982. – С. 7-28.
32. Голохваст, К.С. Нано-и микроразмерные частицы атмосферных взвесей и их экологический эффект (на примере городов юга Дальнего Востока) / дисс. на соискание док. биол. наук: 03.02.08 / Голохваст Кирилл Сергеевич. – Томск, 2014 – 310 с.
33. Голохваст, К.С. Характеристика состава атмосферных взвесей государственного заповедника «Бастак» / К.С. Голохваст, И. Л. Ревуцкая, Е. С. Лонкина, И. Э. Памирский, А.Н. Гульков, Н.К. Христофорова // Экология человека. – 2013. – №5. – С.24-28.
34. ГОСТ 17.4.3.01–83 Охрана природы (ССОП). Почвы. Общие требования к отбору проб. (перизд.) – ИПК Издательство стандартов, 2008. – 4 с.

35. Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:200 000 Издание второе // Федеральное государственное унитарное геологическое предприятие «Красноярскгеолсъемка». Е.И. Берзон (отв. исполнитель), В.Е. Барсегян, Т.А. Шаталина, Н.Я. Черненко Редактор Ю.С. Глухов Москва, 2001 – 216с.
36. Государственный доклад «О состоянии и охране окружающей среды в Красноярском крае в 2015 году» – Красноярск, 2016. – 304 с.
37. Государственный доклад «О состоянии и охране окружающей среды в Красноярском крае в 2016 году» – Красноярск, 2016. – 152 с
38. Государственный доклад «О состоянии и охране окружающей среды Томской области в 2016 году» / глав.ред. Ю. В. Лунева, редкол.: Ю. В. Лунева, Н. А. Чатурова; Департамент природных ресурсов и охраны окружающей среды Томской области, ОГБУ «Облкомприрода». — Ижевск: ООО «Принт-2», 2017 – 160 с
39. Григорьев, В.В. Геолого-экологические условия Омского промышленного района (Отчет о геоэкологических исследованиях масштаба 1:200000) / В. В. Григорьев, Г. Л. Самсонов, Ю. П. Попов // Геоэкоцентр ГП «Березовгеология», Новосибирск, 1999 г.
40. Григорьев, Н. А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры / Н. А. Григорьев // Екатеринбург: УрО РАН, 2009. – 382 с
41. Давыдова, Н. Д. Проблемы загрязнения природой среды Сибири / Н.Д. Давыдов // Успехи современного естествознания. – 2014. – №. 5-1. – С. 186-189.
42. Давыдова, С.Л. Нефть и нефтепродукты в окружающей среде / С.Л. Давыдов, В. И. Тагасов // Учеб. пособие. - М.: Изд-во РУДН, 2004. – 163 с.
43. Даутов, Ф.Ф. Загрязнение атмосферного воздуха и здоровье населения г. Нижнекамска / Ф. Ф. Даутов, Р. Ф, Хакимова, Н. Г. Габитова // Гигиена и санитария. – 2002. – № 3. – С.12-14.
44. Дворецкая, Ю.Б. Выявление ассоциаций химических элементов в цепи «Источник загрязнения техногенный поток депонирующая среда» на примере Ачинской городской агломерации / Ю. Б. Дворецкая // Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета им. академика МФ Решетнева. – 2006. – №. 5. – С.72-77.
45. Дворецкая, Ю.Б. Геоэкологическая оценка влияния глиноземного производства на окружающую среду: на примере г. Ачинска: автореф. ... канд. геол.-мин. наук: 25.00.36 / Дворецкая Юлия Борисовна. – Томск, 2007 – 23 с.
46. Джувеликян, Х.А. Загрязнение почв тяжелыми металлами. Способы контроля и нормирования загрязненных почв / Х.А. Джувеликян, Д.И. Щеглов, Н.С. Горбунова // Почвоведение и управление земельными ресурсами. ВГУ. – 2009. – С. 21.

47. Добровольский, В. В. География микроэлементов глобальное рассеяние / В.В. Добровольский. – М.: Мысль, 1983. – 272 с.
48. Доклад об экологической ситуации в Омской области за 2016 год. / Министерство природных ресурсов и экологии Омской области. – Омск: ООО «Омскбланкиздат», 2017. – 318 с
49. Доронин, В.П. Перспективные разработки: катализаторы крекинга и добавки к ним / В. П. Доронин, П.В. Липин, О.В. Потапенко, Т.П. Сорокина, Н.В. Короткова, В.И. Горденко // Катализ в промышленности, 2014. – № 5. – С.82-87.
50. Доронин, В.П. Химический дизайн катализаторов крекинга / В. П. Доронин, Т.П. Сорокина // Российский химический журнал. 2007 – №. 4. – С. 23-29.
51. Егорова, Г.И. Отходы нефтехимических производств: монография / Г.И. Егорова, И.В. Александрова, А.Н. Егоров. – Тюмень : ТюмГНГУ, 2014. – 126 с.
52. Егоров А. Н. Отходы нефтехимических производств - сырьё для ресурсосберегающих технологий: учебное пособие / А. Н. Егоров, Г. И. Егорова. – Тюмень: ТИУ, 2016. –190 с.
53. Ежегодник состояния загрязнения атмосферы в городах на территории России за 2012 г., СПб, ГУ ГГО им. И.И.Воейкова, 2013 г.
54. Ефимова, Н.В. Ингаляционный риск здоровью населения на территориях размещения химических предприятий (на примере Иркутской области) / Н.В. Ефимова, И.В. Тихонова, О.В. Жигалова, О.Ю. Катульская, Е.А. Абраматец, О.А. Рычагова, Н.А. Тараненко, Л. Г. Лисецкая // Сибирский медицинский журнал (Иркутск). – 2009. – Т. 88. – №. 5.–с. 111-114
55. Жорняк, Л.В. Эколого-геохимическая оценка территории г. Томска по данным изучения почв: автореф. дис. канд. геол.-мин. наук / Жорняк Лиина Владимировна. - Томск, 2009. - 22 с.
56. Журавлева, Н.В. Загрязнение снегового покрова полициклическими ароматическими углеводородами и токсичными элементами на примере г. Новокузнецка / Н.В. Журавлева, Р.Р. Потокина, З.Р. Исмагилов, Е.Р. Хабибуллина // Химия в интересах устойчивого развития. – 2014. – Т. 22. – №. 5. – С. 445-454.
57. Ильенок, С.С. Минеральные формы редких элементов в углях и золах углей Азейского месторождения Иркутского угольного бассейна / С.С. Ильенок, С.И. Арбузов // Известия Томского политехнического университета. – 2016. – Т. 327. – №. 2. – С. 6-20.
58. Информационный бюллетень о состоянии окружающей среды Республики Казахстан / Вып.№1.(25) 1 полугодие – Мин-во энергетики РК, РГП «Казгидромет» департамент экологического мониторинга. – 288 с.
59. Касимов, Н.С. Геохимия снежного покрова в Восточном округе Москвы / Н.С. Касимов, Н.Е. Кошелева, Д.В. Власов, Е.В. Терская // Вестник Моск. Ун-та. Сер. 5. География. 2012. – С. 14-24.

60. Касимов, Н.С., Кларки химических элементов как эталоны сравнения в экогеохимии / Н.С. Касимов, Д.В. Власов // Вестник Моск. ун-та. Сер. 5, геогр. – 2015. – № 2. – С. 7-17.
61. Катин, В.Д. Защита воздушного бассейна от выбросов вредных веществ из технологических печей нефтепереработки / В.Д. Катин, А.И. Старовойт, Н.Г. Пайметов. – Хабаровск: РИОТИП, 2007. – 184 с.
62. Катин, В.Д. К вопросу снижения и нормирования выбросов загрязняющих веществ в атмосферу на НПЗ / В.Д. Катин // НТИС: «Нефтепереработка и нефтехимия». М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2005, № 2. С. 45 - 48.
63. Кизильштейн, Л. Я. Экогеохимия элементов-примесей в углях. / Л.Я. Кизильштейн. – Ростов н/Д : Изд-во СКНЦ ВШ, 2002.
64. Кирюшин, П.А. Попутный нефтяной газ в России: «Сжигать нельзя, перерабатывать!»: аналитический доклад об экономических и экологических издержках сжигания попутного нефтяного газа в России / П.А. Кирюшин, А.Ю. Книжников, К.В. Кочи, Т.А. Пузанова, С.А. Уваров. – М.: Всемирный фонд дикой природы (WWF), 2013. – 88 с.
65. Князев, С.Ю. Оценка влияния поллютантов Омского нефтеперерабатывающего завода на окружающую среду с помощью почвенной мезофауны / С.Ю. Князев // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2014. – Т. 19. – №. 5. С.1304-1306.
66. Козловская, И.Ю. Кислотное выщелачивание редкоземельных элементов из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти / И.Ю. Козловская, В.Н. Марцуль // Труды БГТУ. – 2011. – №. 3. – С. 75-78.
67. Корогод, Н.П. Оценка качества урбозоосистемы в условиях г. Павлодара по данным элементного состава волос детей: автореф. дис. канд. биол. Наук / Корогод Наталья Петровна. – Томск, 2010. С.12.
68. Королёва, Г. П. Формы нахождения металлов–экотоксикантов в пылевой составляющей снегового покрова (Южное Прибайкалье) / Г.П. Королёва, О.Ю. Белозерова, М.С. Холодова // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2013. – №. 2 (73). С. 73-79.
69. Лагутин, В.В. Защита атмосферы на объектах добычи и переработки природного газа, содержащего сероводород / В.В. Лагутин // Современные наукоемкие технологии. – 2005. – № 3 – С. 61-62.
70. Леденцова, Е.Е. Оценка воздействия выбросов нефтеперерабатывающих производств на здоровье населения / Е.Е. Леденцова, Н.В. Зайцева, М.А. Землянова // Гигиена и санитария. – 2004. – № 1. – С.10-12.

71. Лепезин Г.Г. Минералы группы силлиманита как новое перспективное сырье для алюминиевой промышленности России / Г.Г. Лепезин, С.А. Каргополов, В.Ю. Жираковский // Геология и геофизика. – 2010. – Т. 51. – №. 12. – С. 1605-1617.
72. Литау, В.В., Микроэлементный состав нерастворимых частиц снега в окрестностях нефтехимического завода г. Омска / В. В. Литау, М. И. Третьякова; науч. рук. А. В. Таловская // – Томск : Изд-во ТПУ, 2015. – Т. 1. – С. 652-654.
73. Лушин, Э.Н. Отчет о результатах работ по определению загрязнения ртутью промплощадки производства хлора и каустической соды ПХЗ (заключительный) / Э.Н. Лушин, Т.Э. Крахалева, А.Ф. Крахалев // Павлодарская гидрогеологическая экспедиция. - Павлодар: НТЦ «Технолог», 1990. - 194 с.
74. Маракушев, А.А. Образование нефтяных и газовых месторождений / А. А. Маракушев, С. А. Маракушев // Литология и полезные ископаемые. – 2008. – №. 5. – С. 505-521.
75. Маркова, Ю. Л. Оценка воздействия промышленности и транспорта на экосистему национального парка «Лосиный остров»: автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук : 25.00.09 / Маркова Юлия Леонидовна. – Москва, 2003. – 24 с.
76. Марущак, И. А. Научное обоснование комплекса мероприятий по ранней диагностике злокачественных новообразований репродуктивной системы у женщин (на примере г. Хабаровска): автореф. дис.... канд. мед. наук: 14.00.33 / Марущак Ирина Александровна. – Хабаровск, 2006. 27 с.
77. Маслов, А.В. Распределение редких и рассеянных элементов в сырых нефтях ряда месторождений Западно-Сибирской и Волго-Уральской провинций / Ю. Л. Ронкин, В. Г. Изотов, К. Ш. Биглов, Л. М. Ситдикова // Литосфера. – 2015. – №. 3. – С. 93-113.
78. Матвейчик, О.А. Агроэкологический мониторинг почв в условиях южной лесостепи Омской области / О.А. Матвейчик, И.А. Бобренко, О.Д. Шойкин, А.Г. Шмидт // Вестник Красноярского государственного аграрного университета. – 2017. – №. 8. – С.117-123.
79. Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения территорий городов химическими элементами. – М.: ИМГРЭ, 1982. – 111 с.
80. Методические рекомендации по геохимической оценки источников загрязнения окружающей среды. – М.: ИМГРЭ, 1982. – 66 с.
81. Методические рекомендации по оценке степени загрязнения атмосферного воздуха населенных пунктов металлами по их содержанию в снежном покрове и почве. М.: ИМГРЭ, 2006. – 7 с.

82. Минигазимов, Н.С. Новая информация о токсичности нефтесодержащих отходов / Н.С. Минигазимов, Р.Ш. Минигазимов // Уральский экологический вестник. – 2014. – №. 2. – С. 31-37.
83. Мухаматдинова, А.Р. Оценка влияния предприятий нефтехимического комплекса на объекты окружающей среды / А.Р. Мухаматдинова, А.М. Сафаров, А.Т. Мугасамова, Р.М. Хатмуллина // Георесурсы. – 2012. – №. 8 (50), – С. 46-50.
84. Назаров, И.М. Снежный покров как индикатор загрязнения атмосферы / И.М. Назаров, О.С. Ренне, Ш.Д. Фридман, Л.Г. Шаповалов, Э.П. Махонько // Труды Института физики и математики А.Н. Литовской ССР. – 1976. – №. 3. – С. 7-12.
85. Наймушина, О. С. Геохимическая эволюция природных вод нижней части бассейна реки Томи: дис. кан. геол.-мин. наук: 25.00.07 / Наймушина Ольга Сергеевна. Томск. – 2014. – 169 с.
86. Нарзулаев, С.Б. Влияние атмосферных загрязнений на состояние здоровья детей дошкольного возраста / С.Б. Нарзулаев, Г.П. Филиппов, Г.Х. Хрипп // Томск: Изд-во Том. Ун-та, 1993 – 152 с.
87. Новые нефти Казахстана и их использование: Металлы в нефтях / Н.К. Надиров, А.В., Котова, В.Ф. Камьянов и др., // Алма-ата: Наука, 1984. – 448 с.
88. О состоянии окружающей природной среды РФ в 2010 г. Государственный доклад. М.: 2011. – 571 с.
89. Обзор о состоянии окружающей среды на территории Красноярского края в 1-м квартале 2017 г. – 17 с.
90. Околелова, А.А. Состояние почвенного покрова территории нефтеперерабатывающих заводов / А.А. Околелова, И.А. Куницына // Известия Нижневолжского агроуниверситетского комплекса: наука и высшее профессиональное образование. – 2010. – №. 3. – С.111-116.
91. Околелова, А.А. Содержание бензапирена в почвенном покрове нефтеперерабатывающего предприятия / А.А. Околелова, А. С. Мерзлякова, В.П. Кожевникова // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки. – 2015. – Т. 30. – №. 3 (200). – С.1-4.
92. Онищенко, Г. Г. Влияние факторов внешней среды на здоровье человека / Г.Г. Онищенко // Иммунология. – 2006. – Т. 27. – №. 6. – С. 352-356.
93. Отчет по мероприятию “Изучение радиационной обстановки на территории Республике Казахстан” в рамках бюджетной программы 011 “Обеспечение радиационной безопасности” (результаты работ за период 2004-2008гг.) в 16-ти томах Том XV. Павлодарская область. – Алматы, 2008. – 75 с.

94. Охлопков, А.С. Свойства товарной сырой нефти, позволяющие идентифицировать источник нефтяного загрязнения окружающей природной среды. дисс. на соискание кан. хим. наук: 03.02.08 / Охлопков Алексей Сергеевич. – Нижний Новгород, – 2015. – 130 с.

95. Пархоменко, В.В. Многолетняя оценка загрязнения атмосферного воздуха города Омска бенз (а) пиреном / В.В. Пархоменко, М.В. Кубарева // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: материалы 6-й международной научно-технической конференции (Омск, 25-30 апреля 2016 г.). – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2016. – 214 с.

96. Перельман, А. И. Геохимия эпигенетических процессов / А. И. Перельман. – М.: Недра, 1965. – 272 с.

97. Перхуткин, В.П. Оценка степени влияния технологического процесса нефтепереработки на уровень загрязнения атмосферы жилой застройки / В.П. Перхуткин, З.И. Перхуткина // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2013. – №. 11. – С. 5-10.

98. Петров, С. Б. Эколого-эпидемиологическая оценка влияния взвешенных веществ в атмосферном воздухе на развитие болезней системы кровообращения / С.Б. Петров // Экология человека. – 2011. – № 2. – С. 3-7.

99. Полищук, А.В. Стратегия развития нефтяной промышленности России в управлении экологическими рисками: дис. канд. соц. наук / Полищук Алексей Владимирович. – М., 2004. – 194 с.

100. Производство глинозема и экономические расчеты в цветной металлургии: учебное пособие / И.В. Логинова, А.А. Шопперт, Д.А. Рогожников, А.В. Кырчиков - Екатеринбург: Издательство УМЦ УПИ, 2016. – 253 с.

101. Прохорова, Н.В. Загрязнение природной среды тяжелыми металлами в зоне влияния нефтеперерабатывающего завода / Н.В. Прохорова, А.А. Лобочева // Антропогенная трансформация природной среды. – 2010 – С.153-159.

102. Рабинович, Е. Тенденции и перспективы использования техногенных ванадийсодержащих отходов при производстве пентаоксида ванадия в России / Е. Рабинович // Национальная металлургия. – 2003. – №. 1. – С. 71-73.

103. Разяпов, А.З. Мониторинг атмосферных загрязнений урбанизированных территорий (курс лекций) / А.З. Разяпов, И.В. Кудрин, Д.А. Шаповалов. М., МИСиС. – 2001. – 54 с.

104. РД 52.04.186-89 Руководство по контролю загрязнения атмосферы

105. Рихванов, Л. П. Особенности распределения химических элементов в талой воде ледника Большой Актру (Горный Алтай) / Л.П. Рихванов, Ю.В. Робертус, А.В. Таловская, Р.В. Любимов, А.Ю. Шатилов // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – Т. 313. – №. 1. – С. 97-103.

106. Рихванов, Л.П. Эколого-геохимические особенности природных сред Томского района и заболеваемость населения / Л. П. Рихванов, Е.Г. Языков, Ю.И. Сухих, А.Ю. Шатилов, Н.В. Барановская, В.Т. Волков, Е.П. Янкович и др. // Томский политехнический университет; Сибирский государственный медицинский университет; Сибирская академия наук высшей школы. – Томск: Изд-во Серкова Т. И., 2006. – 216 с.

107. Рихтер, Г.Д. Природные условия и естественные ресурсы СССР. Западная Сибирь / Г.Д. Рихтер // Изд-во академии наук СССР. – Москва, – 1964 г. – 481 с.

108. Савичев, О. Г. Исследование эколого-геохимического состояния речных вод бассейна Средней Оби : дис. канд. геогр. наук / Савичев Олег Геннадьевич. – 1996. – 23 с.

109. Саэт, Ю.Е. Геохимия окружающей среды / Ю.Е. Саэт, Б.А. Ревич, Е.П. Янин, Р.С. Смирнова, И.Л. Башаркевич, Т.Л. Онищенко, Л.Н. Павлова, Н.Я. Трефилова, А.И. Ачкасов, С.Ш. Саркисян. – М.: Недра, 1990. – 335 с.

110. Сафаров, А. М. Оценка и технология снижения негативного воздействия крупных нефтехимических комплексов на окружающую среду (На примере Республики Башкортостан). дисс. на соискание степени док. техн. наук. / Сафаров Айрат Муратович. – Уфа. – 2014. – с.457.

111. Сафаров, А.М. Комплексная оценка воздействия предприятий нефтехимической и нефтеперерабатывающей отрасли на природные воды и сопредельные среды / А.М. Сафаров, Р.М. Хатмуллина // Вода: химия и экология. – 2013. – № 10. — С. 3-13.

112. Свистов, П.Ф. Ежегодные данные по химическому составу и кислотности атмосферных осадков за 2011 – 2015 гг. (Обзор данных) / П.Ф. Свистов, Н.А. Першина, А.И. Полищук, М.Т. Павлова, Е.С. Семенец // Главная геофизическая обсерватория им. А.И. Воейкова», «ГГО» Росгидромета, 2016 г, – 116 с.

113. Свистов, П.Ф. Атмосферные осадки: химический состав и кислотность / П.Ф. Свистов, Н.А. Першина, М.Т. Павлова // Природа – 2015 г. – № 6. – С. 28-36

114. Сирина, Т.П. Извлечение ванадия и никеля из отходов теплоэлектростанций / Т.П. Сирина, В. Г. Мизин, Е. М. Рабинович. – Екатеринбург: УрО РАН, 2001. – 338 с.

115. Созонов, Д. Н. Оценка загрязнения почвы и растений хромом и свинцом на участках в зоне влияния ТЭЦ / Д. Н. Созонов, Г. И. Чуянова // Электронный научно-методический журнал Омского ГАУ. 2016 – № 2. – С.32

116. Сокол, Э.В. Природа, химический и фазовый состав энергетических зол челябенских углей / Э.В. Сокол, Н.В.Максимов, Е.Н. Нигматулина, А.Э. Френкель // Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2001, – 107 с.

117. Соркин, Я. Г. Безотходное производство в нефтеперерабатывающей промышленности / Я. Г. Соркин. – М. : Химия, 2003. – 200 с

118. Степанов, Е. Г. Влияние промышленных предприятий города Салавата на загрязнение снега, почвы и продуктов растениеводства / Е.Г. Степанов, Ф.А. Салимова, Р.М. Фасиков, М.А. Шафиков, А.А. Парахин, Н.А. Мулдашева // Фундаментальные исследования. – 2004. – №. 5. – С. 51-54.

119. Сулейманов, Р.А. Обоснование гигиенических рекомендаций по улучшению качества атмосферного воздуха на территории с развитой нефтепереработкой и нефтехимией / Р.А. Сулейманов, Т. К. Валеев, Н. Р. Рахматуллин // Медицина труда и экология человека. – 2015. – №1. – С. 39-46.

120. Сысо, А. И. Общие закономерности распределения микроэлементов в покровных отложениях и почвах Западной Сибири / А.И. Сысо // Сибирский экологический журнал. – 2004. – Т. 11. – №. 3. – С. 273-287.

121. Сысо, А.И. Закономерности распределения химических элементов в почвообразующих породах и почвах Западной Сибири / А.И. Сысо. – Изд-во СО РАН, 2007. – 276 с.

122. Таловская, А.В. Оценка эколого-геохимического состояния районов г. Томска по данным изучения пылеаэрозолей: автореф. дисс... канд. геол.-мин. наук: спец. 25.00. 36 / Таловская Анна Валерьевна. – Томск. дис. – 2008. – 23 с.

123. Таловская, А.В. Геохимическая характеристика пылевых атмосферных выпадений на территории г. Томска / А.В. Таловская // Оптика атмосферы и океана. – 2010. – Т. 23. – №. 6. – С. 519-524.

124. Таловская, А.В. Мониторинг потоков аэрозольных выпадений в фоновых районах Томской области в зимний период 2006 и 2007 гг / А.В. Таловская, Е.Г. Языков, М.В. Панченко, В.С. Козлов // Оптика атмосферы и океана. – 2008. – Т. 21. – №. 6. – С. 498-503.

125. Таловская, А.В. Оценка аэротехногенного загрязнения в окрестностях угольных и нефтяных котельных по состоянию снегового покрова (на примере Томской области) / А.В. Таловская, Е.Г. Языков, Т.С. Шахова, Е.А. Филимоненко // Известия Томского политехнического университета. – 2016. – Т. 327. – №. 10. С. 116-130.

126. Темерев, С.В. Химический мониторинг снежного покрова в области влияния Барнаула / С.В. Темерев, И.В. Индюшкин // Известия Алтайского государственного университета. – 2010, № 3-1. С. 196-203.

127. Тентюков М.П. Особенности формирования загрязнения снежного покрова: морозное конденсирование техногенных эмиссий (на примере районов нефтедобычи в большеземельской тундре) / М.П. Тентюков // Криосфера Земли. – 2007. – № 4. – С. 31-41.

128. Толочко, В.А. Анализ основных источников загрязнения атмосферы на нефтеперерабатывающих предприятиях при сжигании топлива / В.А. Толочко, В.Д. Катин //

Научно-техническое и экономическое сотрудничество стран АТР в XXI веке. – 2016. – Т. 2. – С. 138-141.

129. Третьякова, М.И. Динамика потока редкоземельных элементов из атмосферы на снежный покров на территории предприятий нефтехимической отрасли в г. Омске / М.И. Третьякова, В.В. Литау // Проблемы геологии и освоения недр: труды XX Межд. симп. им. академика М.А. Усова студентов и молодых ученых. Томск, 4-8 апреля 2016 г. – Т. 2. – Томск. – 2016. – С. 252-253.

130. Туваанжав, Г. Химический состав атмосферных осадков в окрестностях г. Улаанбаатара / Г. Туваанжав, Ж. Халзанхуу // Бюллетень Восточно-Сибирского научного центра Сибирского отделения Российской академии медицинских наук. – 2005. – №. 8. – С. 76-80.

131. Удачин, В.Н. Фазовый состав пылей металлургических предприятий Южного Урала и их поведение в модельных растворах / В.Н. Удачин, Б.Д. Вильямсон, С.П. Рыков // Минералогия техногенеза. – 2005. – Т. 6. – С. 97-105.

132. Удачин, В. Н. Химический состав и механизмы формирования кислотных рудничных вод Южного Урала / В.Н. Удачин, Б.Д. Вильямсон, С.П. Рыков // Вода: химия и экология. – 2011. – №. 10. – С. 3-8.17.

133. Устинова, О.Ю. Особенности соматической патологии детей, проживающих на территориях с развитой нефтеперерабатывающей промышленностью / О.Ю. Устинова, А.И. Аминова, О.А. Маклакова, П.З. Шур, Д.А. Кирьянова // Здоровье населения и среда обитания. – 2011. – №. 10. – С. 25-28.

134. Факашук Н. Ю. Оценка состояния снежного покрова и почв Тобольской промзоны / Н.Ю. Факашук, А. В. Соромотин // Вестник Тюменского государственного университета. Экология и природопользование. – 2017. – Т. 3. – №. 2. – С. 22-33.

135. Филимоненко, Е.А. Эколого-геохимическая обстановка в районах расположения объектов теплоэнергетики по данным изучения нерастворимой и растворимой фаз снега (на примере Томской области): дисс... на соискание уч. степени канд. геол.-мин. наук: 25.00. 36 / Филимоненко Екатерина Анатольевна. – дис. – 2015. – 21 с.

136. Ханипова, Э.Р. Приоритетные источники загрязнения и элементы загрязнители в Республике Башкортостан / Э. Р.Ханипова, В.М. Зубкова // Вопросы охраны труда и окружающей среды. – М.: Российский государственный социальный университет. – 2013. – С. 194-200.

137. Химия нефти и газа: Учеб. Пособие для вузов / А.И. Богомолов, А.А. Гайле, В.В. Громова и др.; Под ред. В.А. Проскурякова, А.Е. Дробкина. – СПб: Химия, 1995. – 448 с.

138. Цаликов, Р.Х. Оценка природной, техногенной и экологической безопасности России / Р.Х. Цаликов, В.А. Акимов, К.А. Козлов // МЧС России. – М.: ФГУ ВНИИ ГОЧС (ФЦ), 2009. – 464 с.
139. Шаймарданова, Б.Х., Биоиндикация урбоэкосистемы г. Павлодара по содержанию химических элементов в золе листы тополя черного *Populus nigra* L. / Б.Х. Шаймарданова, Г.Е. Асылбекова, Н.В. Барановская, А.Б. Бигалиев, Н.П. Корогод // Вестник Томского государственного университета. – 2010. – № 338. – С. 212-216.
140. Шатилов, А.Ю. Вещественный состав и геохимическая характеристика пылевых атмосферных выпадений на территории Обского бассейна / автореф. канд. геол.-мин. наук: 25.00.36 // Шатилов Алексей Юрьевич. – Томск, ТПУ, 2001. – 23 с.
141. Шахова Т. С. Оценка ртутного загрязнения в окрестностях предприятий нефтехимического комплекса в зимний период (на примере г. Павлодара, Республика Казахстан) / Т.С. Шахова, А.В. Таловская, Е.Г. Языков, Е.А. Филимоненко, Е.Е. Ляпина // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2016. – Т. 327. – №. 12. – С. 16-25.
142. Шварцев, С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. / С.Л. Шварцев // М., «Недра», 1978. – 287 с.
143. Шварцев, С.Л. Эколого-геохимическое состояние речных вод Средней Оби / С.Л. Шварцев О.Г. Савичев, Г.Г. Вертман, Р.Ф. Зарубина, Н.Г. Наливайко, Н.Г. Трифонова, Ю.П. Туров, Л.Ф. Фризе, В.В. Янковский // Водные ресурсы. – 1996. – Т. 23. – №. 6. – С. 723-731.
144. Шевченко, В.П. Нерастворимые частицы в снежном покрове Архангельской области в конце зимнего периода / В.П. Шевченко, С.К. Белоруков, А.Г. Боев, А.В. Булохов, В.Б. Коробов, А.С. Савичев, А.Е. Яковлев // Научный альманах. – 2016. – №. 12-2. – С. 405-414.
145. Шешукова Л.А. Оценка экотоксического воздействия на окружающую среду предприятий газоперерабатывающей и нефтехимической промышленности / Л.А. Шешукова, Т.А. Мирюгина, Т.А. Косьяненко // Экология и промышленность России. – 2015. – №. 8. – С. 40-46.
146. Шляхтин, Г. В. Биологический мониторинг вокруг крупных техногенных объектов г. Саратова / Г. В. Шляхтин, Т. В. Перевозникова, С. Г. Дмитриев // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. – 2014. – Т. 14. – №. 4. С. 96-104.
147. Шпирт, М. Я. Особенности микроэлементного состава углей, сланцев и нефтей различных осадочных бассейнов / М.Я. Шпирт, С. А. Пунанова // Химия твердого топлива. – 2010. – №. 4. – С. 57-65.
148. Экология Северного промышленного узла г. Томска: Проблемы и решения / Томский государственный университет; под ред. А. М. Адама. – Томск: Изд-во ТГУ, 1994. – 260 с.

149. Язиков, Е. Г. Экогеохимия урбанизированных территорий юга Западной Сибири / Е. Г. Язиков // Томск, ТПУ. – 2006. – 46 с.
150. Язиков, Е.Г. Оценка эколого-геохимического состояния территории г. Томска по данным изучения пылеаэрозолей и почв / Е.Г Язиков, А.В. Таловская, Л.В. Жорняк // монография. – Томск: Изд-во ИПУ, 2010. – 264 с.
151. Язиков Е.Г. Разработка методологии комплексной эколого-геохимической оценки состояния природной среды (на примере объектов юга Западной Сибири) // Известия Томского политехнического университета. 2011. – Т. 304. – Вып. 1. – С. 325- 336.
152. Язиков, Е.Г. Состав пылеаэрозолей и оценка экологического риска в зоне влияния предприятий нефтегазового комплекса / Е.Г. Язиков, А.В. Таловская, Н.А. Осипова, Е.А. Филимоненко // Газовая промышленность. – 2013 – №. 12 (699). – С. 82-85.
153. Якуцени, С. П. Распространенность углеводородного сырья, обогащенного тяжелыми элементами-примесями. Оценка экологических рисков / С.П. Якуцени. – Недра, 2005. – 372 с.
154. Янин, Е.П. Ртуть в окружающей среде промышленного города / Е.П. Янин. – М.: ИМГРЭ, 1992. – 169 с.
155. Янченко, Н. И. Особенности химического состава снежного покрова и атмосферных осадков в городе Братске / Н.И. Янченко, О.Л. Яскина // Известия Томского политехнического университета. – 2014. – Т. 324. – №. 3. С.27-35.
156. Янькова, В.И. Гранулометрический анализ атмосферных взвесей экологически благополучного и неблагополучного районов Владивостока / В.И. Янькова, Т.А. Гвозденко, К.С. Голохваст, В.В. Чайка, В.А. Городный // Здоровье. Медицинская экология. Наука. – 2014. – Т. 56. – № 2. – С.62-66.
157. Ященко, И. Г. Тяжелые ванадиевоносные нефти России / И.Г. Ященко // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – №. 1. – С.105-111.
158. Alonso-Hernández, C. M. Heavy metal content of bottom ashes from a fuel oil power plant and oil refinery in Cuba / C.M.Alonso-Hernández, J.Bernal-Castillo Y.Bolanos-Alvarez, M.Gómez-Batista, M.Diaz-Asencio // Fuel. – 2011. – Т. 90. – №. 8. – P. 2820-2823.
159. ATSDR 1995. Toxicological Profile for Diethyl Phthalate. Atlanta, GA:Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Available: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp73.html> [accessed 23 May 2003].
160. Baltrėnaitė, E. Integrated evaluation of aerogenic pollution by air-transported heavy metals (Pb, Cd, Ni, Zn, Mn and Cu) in the analysis of the main deposit media / E. Baltrėnaitė, P. Baltrėnas, A. Lietuvninkas, V. Šerevičienė, E. Zuokaitė // Environmental Science and Pollution Research. – 2014. – Т. 21. – №. 1. – P. 299-313.

161. Baltrėnas, P. Atmospheric BTEX concentrations in the vicinity of the crude oil refinery of the Baltic region / P. Baltrėnas, E. Baltrėnaitė, V. Šerevičienė, P. Pereira // *Environmental monitoring and assessment*. – 2011. – Т. 182. – №. 1. – P. 115-127.
162. Baroja, O. Speciation of volatile aromatic and chlorinated hydrocarbons in an urban atmosphere using TCT-GC/MS / O. Baroja, E. Rodríguez, Z. Gomez de Balugera, A. Goicolea, N. Unceta, C. Sampedro, A. Alonso & R. J. Barrio // *Journal of Environmental Science and Health*. – 2005. – Т. 40. – №. 2. – P. 343-367.
163. Becagli, S. Evidence for heavy fuel oil combustion aerosols from chemical analyses at the island of Lampedusa: a possible large role of ships emissions in the Mediterranean / S. Becagli, D. M. Sferlazzo, G. Pace, A. di Sarra, C. Bommarito, G. Calzolari, C. Ghedini, F. Lucarelli, D. Meloni, F. Monteleone, M. Severi, R. Traversi, and R. Udisti // *Atmospheric Chemistry and Physics*. – 2012. – Т. 12. – №. 7. – P. 3479-3492.
164. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Refining of Mineral Oil and Gas // PB/EIPPCB/REF_Final_Draft // July 2013 (Режим доступа: URL <http://eippcb.jrc.es/> Дата обращения 25.05.2016)
165. Bortnikova S.B. Evidence of trace element emission during the combustion of sulfide-bearing metallurgical slags / S.B. Bortnikova, V.V. Olenchenko, O.L. Gaskova, K. I. Chernii, A.Y. Devyatova, D.O. Kucher // *Applied geochemistry*. – 2017. – Т. 78. – P. 105-115.
166. Bosco, M. L. Case study: inorganic pollutants associated with particulate matter from an area near a petrochemical plant / M. L. Bosco, D. Varrica, G. Dongarra // *Environmental Research*. – 2005. – Т. 99. – №. 1. – P. 18-30.
167. Bowen, H. Of the trace elements / H. Bowen // *Nuclear activation techniques in the life sciences*. – 1966. – Т. 393.
168. Bozlaker, A. Insights into PM 10 sources in Houston, Texas: Role of petroleum refineries in enriching lanthanoid metals during episodic emission events / A. Bozlaker, B. Buzcu-Güven, M. P. Fraser, S. Chellam // *Atmospheric Environment*. – 2013. – Т. 69. – P. 109-117.
169. Brown, P. The internal microstructure and fibrous mineralogy of fly ash from coal-burning power stations / P. Brown, T. Jones, K. Beruse // *Environmental Pollution*. – 2011. – V. 159. – № 12. – P. 3324–3333.
170. Buzcu-Guven B. Comparison of VOC emissions inventory data with source apportionment results for Houston, TX / B. Buzcu-Guven, M. P. Fraser // *Atmospheric Environment*. – 2008. – Т. 42. – №. 20. – P. 5032-5043.
171. Celo, V. Concentration and source origin of lanthanoids in the Canadian atmospheric particulate matter: a case study / V. Celo, E. Dabek-Zlotorzynska, J. Zhao, D. Bowman // *Atmospheric Pollution Research*. – 2012. – Т. 3. – №. 3. – P. 270-278.

172. Cetin, E. Ambient volatile organic compound (VOC) concentrations around a petrochemical complex and a petroleum refinery / E. Cetin, M. Odabasi, R. Seyfioglu // *Science of the Total Environment*. – 2003. – T. 312. – №. 1. – P. 103-112.

173. Çevik, F. An assessment of metal pollution in surface sediments of Seyhan dam by using enrichment factor, geoaccumulation index and statistical analyses / F. Çevik, M. Ziya Lugal Göksu, O. Barış Derici, Ö. Fındık // *Environmental Monitoring and Assessment*. – 2009. – T. 152. – №. 1-4. – P. 309.

174. Chan, C. C. Workers' exposures and potential health risks to air toxics in a petrochemical complex assessed by improved methodology / C.C. Chan, R.H. Shie, T.Y. Chang, D.H. Tsai // *International archives of occupational and environmental health*. – 2006. – T. 79. – №. 2. – P. 135-142.

175. Chen, C. W. Distribution and accumulation of heavy metals in the sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan / C.W. Chen, C.M. Kao, C.F. Chen, C.D. Dong // *Chemosphere*. – 2007. – T. 66. – №. 8. – P. 1431-1440.

176. Chen, Y. Investigation of the microcharacteristics of PM_{2.5} in residual oil fly ash by analytical transmission electron microscopy / Y. Chen, N. Shah, F.E. Huggins, G.P. Huffman // *Environmental science & technology*. – 2004. – T. 38. – №. 24. – P. 6553-6560.

177. Chun-Yuh, Yang. Increased risk of preterm delivery among people living near the three oil refineries in Taiwan / C.Y. Yang, C.C. Changa, H.Y. Chuanga, C.K. Hob, T.N. Wub, P.Y. Changb // *Environment International*; V: 30, Issue 3, May 2004, P. 337–342.

178. Dekkers, C. Metal contents in crudes much lower than expected / C. Dakkers, R. Daan // *Oil and Gas*, 1999, v. 97, № 9, pp. 41-51.

179. De la Campa, A. M. S. Size distribution and chemical composition of metalliferous stack emissions in the San Roque petroleum refinery complex, southern Spain / A.M.S. de la Campa, T. Moreno, J. de la Rosa, A. Alastuey, X. Querol // *Journal of hazardous materials*. – 2011. – T. 190. – №. 1. – P. 713-722.

180. Di Bella, M. Risk assessment of bottom ash from fuel oil power plant of Italy: mineralogical, chemical and leaching characterization / M. Di Bella, F. Italiano, S. Magazù, A.F. Mottese, M. Interdonato, F. Gentile, G. Sabatino // *Environmental Earth Sciences*. – 2018. – T. 77. – №. 5. – P. 217.

181. Domínguez-Morueco, N. Monitoring PAHs in the petrochemical area of Tarragona County, Spain: comparing passive air samplers with lichen transplants / N. Domínguez-Morueco, S. Augusto, L. Trabalón, E. Pocurull, F. Borrull, M. Schuhmacher, J. L. Domingo, M. Nadal // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2017. – T. 24. – №. 13. – P. 11890-11900.

182. Du, L. Turner J. Using PM 2.5 lanthanoid elements and nonparametric wind regression to track petroleum refinery FCC emissions / L. Du , J. Turner // *Science of The Total Environment*. – 2015. – T. 529. – PP. 65-71.
183. Epstein, A. C. The Human Health Implications of Oil and Natural Gas Development / A. C. Epstein // *Environmental Issues Concerning Hydraulic Fracturing*. – 2017. – T. 1. – P. 113.
184. Etim, U. J. Role of nickel on vanadium poisoned FCC catalyst: A study of physiochemical properties / U. J. Etim, B. Xu, P. Bai, R. Ullah, F. Subhan, Z. Yan // *Journal of energy chemistry*. – 2016. – T. 25. – № 4. – P. 667-676.
185. Gariazzo, C. et al. Monitoring and analysis of volatile organic compounds around an oil refinery // *Water, air, and soil pollution*. – 2005. – T. 167. – №. 1-4. – P. 17-38.
186. Ito, S. Emissions of mercury and other trace elements from coal-fired power plants in Japan / S. Ito, T. Yokoyama, K. Asakura // *Science of the Total Environment*. – 2006. – № 1. – P. 397–402.
187. Jafarinejad, S. Control and treatment of sulfur compounds specially sulfur oxides (SO_x) emissions from the petroleum industry: a review / S. Jafarinejad // *Chemistry International*. – 2016. – T. 2. – №. 4. – P. 242-253.
188. Jafarinejad, S. Odours emission and control in the petroleum refinery: a review / S. Jafarinejad // *Current Science Perspectives*. – 2016. – T. 2. – №. 3. – P. 78-82.
189. Kaisarevic, S. Characterization of dioxin-like contamination in soil and sediments from the “hot spot” area of petrochemical plant in Pancevo (Serbia) / S. Kaisarevic, K. Hilscherova, R. Weber, K..L. Sundqvist, M. Tysklind, E. Voncina, S. Bobic, N. Andric, K. Pogrmic-Majkic, M. Vojinovic-Miloradov, J. P. Giesy, R.Z. Kovacevic // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2011. – T. 18. – №. 4. – P. 677-686.
190. Kaisarevic, S. Detection of dioxin-like contaminants in soil from the area of oil refineries in Vojvodina region of Serbia / S. Kaisarevic, N. Andric, S. Bobic, J. Trickovic, I. Teodorovic, M. Vojinovic-Miloradov, R.Z. Kovacevic // *Bulletin of environmental contamination and toxicology*. – 2007. – T. 79. – №. 4. – P. 422-426.
191. Kalabokas, P.D. Atmospheric concentrations of saturated and aromatic hydrocarbons around a Greek oil refinery / P.D. Kalabokas, J. Hatzianestis, J.G. Bartzis, P. Papagiannakopoulos // *Atmospheric Environment*. – 2001. – T. 35. – №. 14. – P. 2545-2555.
192. Kaldor, J. et al. Statistical association between cancer incidence and major-cause mortality, and estimated residential exposure to air emissions from petroleum and chemical plants / J. Kaldor, J.A. Harris, E. Glazer, S. Glaser, R. Neutra, R. Mayberry, V. Nelson, L. Robinson, D. Reed // *Environmental Health Perspectives*. – 1984. – T. 54. – P. 319-332

193. Kaohsiung Leukemia Research Group. Residential exposure to petrochemicals and the risk of leukemia: Using Geographic Information System tools to estimate individual-level residential exposure. *American Journal of Epidemiology*. – 2006. T – 164. – №. 3. – P. 200–207.
194. Krastinytė, V. Analysis of snow-cap pollution for air quality assessment in the vicinity of an oil refinery / V. Krastinytė, E. Baltrėnaitė, A. Lietuvninkas // *Environmental technology*. – 2013. – T. 34. – №. 6. – P. 757-763.
195. Kulkarni, P. Lanthanum and lanthanides in atmospheric fine particles and their apportionment to refinery and petrochemical operations in Houston, TX / P. Kulkarni, S. Chellam, M. P. Fraser // *Atmospheric Environment*. – 2006. – T. 40. – №. 3. – P. 508-520.
196. Kulkarni, P. Tracking petroleum refinery emission events using lanthanum and lanthanides as elemental markers for PM_{2.5} / P. Kulkarni, S. Chellam, P. Fraser // *Environmental science & technology*. – 2007. – T. 41. – №. 19. – P. 6748-6754.
197. Lettino, A., Fiore S. Provenance of inorganic aerosol using single-particle analysis: A case study / A. Lettino, S. Fiore // *Science of the Total Environment*. – 2013. – T. 463. – P. 404-413.
198. Lewis, R. C. Airborne concentrations of metals and total dust during solid catalyst loading and unloading operations at a petroleum refinery / R.C. Lewis, S.H. Gaffney, M.H. Le, K.M. Unice, D.J. Paustenbach // *International journal of hygiene and environmental health*. – 2012. – T. 215. – №. 5. – P. 514-521.
199. Li, J. Distribution of heavy metals in agricultural soils near a petrochemical complex in Guangzhou, China / J. Li, Y. Lu, W. Yin, H. Gan, C. Zhang, X. Deng, J. Lian // *Environmental monitoring and assessment*. – 2009. – T. 153. – № 1-4. – P. 365-375.
200. Li, W. Transmission electron microscopy study of aerosol particles from the brown hazes in northern China / W. Li, L. Shao // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. (doi:10.1029/2008JD011285) – 2009. – T. 114. – №. D9
201. Lin, M. C. Adverse pregnancy outcome in a petrochemical polluted area in Taiwan / M.C. Lin, H.S. Yu, S.S. Tsai, B.H. Cheng, T.Y. Hsu, T.N. Wu, C.Y. Yang // *Journal of Toxicology and Environmental Health Part A*. – 2001. – T. 63. – №. 8. – P. 565-574.
202. Luginaah, I. N. Community reappraisal of the perceived health effects of a petroleum refinery / I.N. Luginaah, S.M. Taylor, S.J. Elliott, J. D. Eyles // *Social science & medicine*. – 2002. – T. 55. – №. 1. – P. 47-61.
203. Mamane, Y. Characterization of individual fly ash particles emitted from coal-and oil-fired power plants / Y. Mamane., J. L. Miller, T. G. Dzubay // *Atmospheric Environment (1967)*. – 1986. – T. 20. – №. 11. – P. 2125-2135

204. Mamane, Y. Evaluation of computer-controlled scanning electron microscopy applied to an ambient urban aerosol sample / Y. Mamane, R. Willis, T. Conner // *Aerosol Science & Technology*. – 2001. – T. 34. – №. 1. – P. 97-107.
205. Mamane, Y. Fly ash concentrations in Philadelphia aerosol determined by electron microscopy / Y. Mamane, T. G. Dzuby // *Water, Air, and Soil Pollution*. – 1988. – T. 37. – №. 3-4. – P. 389-405.
206. McCoy, B. J. Characterizing Texas petroleum refining upset air emissions / B. J. McCoy, P.S. Fischbeck, D. Gerard // *Atmospheric Environment*. – 2010. – T. 44. – №. 34. – P. 4230-4239.
207. Montaña-Soto, T. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient particulate matter PM_{2.5} and 1-hydroxypyrene in children from an area near an oil refinery in Northeast Mexico / T. Montaña-Soto, L. Garza-Ocañas, C. Badillo-Castañeda, H. Garza-Ulloa // *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*. – 2017. – T. 23. – №. 1. – P. 125-140
208. Moreno, T. Identification of FCC refinery atmospheric pollution events using lanthanoid- and vanadium-bearing aerosols / T. Moreno, X. Querol, A. Alastuey, W. Gibbons // *Atmospheric Environment*. – 2008. – T. 42. – №. 34. – P. 7851-7861.
209. Moreno, T. Variations in vanadium, nickel and lanthanoid element concentrations in urban air / T. Moreno, X. Querol, A. Alastuey, J. la Rosa, A. M. Sánchez de la Campa, M.C. Minguillón, M. Pandolfi, Y. González-Castanedo, E. Monfort, W. Gibbons // *Science of the Total Environment*. – 2010. – T. 408. – №. 20. – P. 4569-4579.
210. Mukerjee, S. Spatial analysis of volatile organic compounds in South Philadelphia using passive samplers / S. Mukerjee, L.A. Smith, E.D. Thoma, K.D. Oliver, D.A. Whitaker, T.Wu, M. Colon, L. Alston, T. A. Cousett, C. Stallings // *Journal of the Air & Waste Management Association*. – 2016. – T. 66. – №. 5. – P. 492-498..
211. Nadal, M. Metal pollution of soils and vegetation in an area with petrochemical industry / M. Nadal, M. Schuhmacher, J. L. Domingo // *Science of the total environment*. – 2004. – T. 321. – №. 1-3. – P. 59-69.
212. Nam, J. Reductions in ozone concentrations due to controls on variability in industrial flare emissions in Houston, Texas / J. Nam, M. Webster, Y. Kimura, H. Jeffries, W. Vizuete, D.T.Allen // *Atmospheric Environment*. – 2008. – T. 42. – №. 18. – P. 4198-4211.
213. Odabasi, M. Investigation of spatial and historical variations of air pollution around an industrial region using trace and macro elements in tree components / M. Odabasi, D. Tolunay, M. Kara, E.Ozgunerge Falay, G. Tuna, H. Altiok, Y. Dumanoglu, A. Bayram, T.Elbir // *Science of the Total Environment*. – 2016. – T. 550. – P. 1010-1021.
214. Oliveira, R. L. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon levels in the vicinity of a petrochemical complex located in a densely populated area of the Rio de Janeiro, Brazil / R. L.

Oliveira, L.vVarandas, G.vArbilla // *Atmospheric Pollution Research*. – 2014. – T. 5. – №. 1. – P. 87-95.

215. Olmez, I. Rare earths: atmospheric signatures for oil-fired power plants and refineries / I. Olmez, G. E., Gordon // *Science*. – 1985. – T. 229. – №. 4717. – P. 966-968.

216. Park, J. Factors related to the prevalence of respiratory symptoms in workers in a petrochemical complex / J. Park, C-G. Lee, S-Y. Ryu // *Journal of Occupational Health*, 48, – 2006 – P. 216–222.

217. Pasetto, R. Mortality and morbidity study of petrochemical employees in a polluted site / R. Pasetto, A. Zona, R. Pirastu, A. Cernigliaro, G. Dardanoni, S. P. Addario, S. Scondotto, P. Comba // *Environmental Health*, 2012 – P. 9-20.

218. Pipal, A. S. Characterization and morphological analysis of airborne PM_{2.5} and PM₁₀ in Agra located in north central India / A. S. Pipal, A. Kulshrestha, A. Taneja // *Atmospheric environment*. – 2011. – T. 45. – №. 21. – P. 3621-3630.

219. Prospero, J. M. Al and Fe in PM_{2.5} and PM₁₀ suspended particles in south-central Florida: The impact of the long range transport of African mineral dust / J. M. Prospero, I. Olmez, M. Ames // *Water, Air, and Soil Pollution*. – 2001. – T. 125. – №. 1. – P. 291-317.

220. Querola, X. Origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain / X. Querola, M. Viana, A. Alastueya, F. Amato, T. Moreno, S. Castilho, J. Peya, J. de la Rosab, A. Sánchez de la Campab, B. Artñanoc, P. Salvadorc, S. García Dos Santosd, R. Fernández-Patierd, S. Moreno-Graue, L. Negrale, M. C. Minguillónaf, E. Monfortf, J. I. Gilg, J. Zabalzah // *Atmos. Environ.* – 2007. – V. 41. – P. 7219–7231.

221. Rao, P. S. Measurement of particulate phase polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) around a petroleum refinery / Padma S. RaoEmail, M. Faiyaz, Ansari, P. Pipalatkari, A. Kumar, P. Nema, S. Devotta // *Environmental monitoring and assessment*. – 2008. – T. 137. – №. 1-3. – P. 387.

222. Rudnick, R.L. Composition of the continental crust / R.L. Rudnick, S. Gao / *Treatise on geochemistry*. Elsevier Science, 2003. – V. 3. – 659 p.

223. Rumchev, K. Association of domestic exposure to volatile organic compounds with asthma in young children / K Rumchev¹, J Spickett¹, M Bulsara², M Phillips¹, S Stick³ // *Thorax*. – 2004. – T. 59. – №. 9. – P. 746-751.

224. Rusek, J. Impact of airborne pollutants on soil fauna / J. Rusek, V.G. Marshall // *Ann. Rev. Ecol. Syst.* 2000. – № 31. – P. 395-423.

225. Samara, C. Spatial and seasonal variations of the chemical, mineralogical and morphological features of quasi-ultrafine particles (PM_{0.49}) at urban sites / C. Samara, N. Kantiranis, P. Kollias, S. Planou, A. Kouras, A. Besisa, E. Manolia, D. Voutsas // *Science of the Total Environment*. – 2016. – T. 553. – P. 392-403.

226. Sarnela, N. Sulphuric acid and aerosol particle production in the vicinity of an oil refinery / N. Sarnela, T. Jokinen, T. Nieminena, K. Lehtipalo, H. Junninen, J. Kangasluoma, J. Hakala, R. Taipale, S. Schobesberger, M. Sipilä, K. Larnima, H. Westerholm, J. Heijari, V-M. Kerminen, T. Petäjä. M. Kulmala // *Atmospheric Environment*. – 2015. – T. 119. – P. 156-166.
227. Satsangi, P. G. Characterization of PM 2.5 by X-ray diffraction and scanning electron microscopy–energy dispersive spectrometer: its relation with different pollution sources / P. G. Satsangi, S. Yadav // *International Journal of Environmental Science and Technology*. – 2014. – T. 11. – №. 1. – P. 217-232.
228. Smargiassi, A. Risk of asthmatic episodes in children exposed to sulfur dioxide stack emissions from a refinery point source in Montreal, Canada / A. Smargiassi, T. Kosatsky, J. Hicks, Céline Plante, B. Armstrong, Paul J. Villeneuve, S. Goudreau // *Environmental Health Perspectives*. – 2009. – T. 117. – №. 4. – P. 653.
229. Souza, N. L. A. Vanadium poisoning of FCC catalysts: A quantitative analysis of impregnated and real equilibrium catalysts / N.L.A.Souza, I. Tkach, E. Morgado Jr., K. Krambrock // *Applied Catalysis A: General*. – 2018. – T. 560. – P. 206-214.
230. Srivastava, A. Air toxics in ambient air of Delhi / A. Srivastava, A.E. Joseph, S. Patil, A. More, R.C. Dixit, M. Prakash // *Atmospheric Environment*. – 2005. – T. 39. – №. 1. – P. 59-71.
231. Talovskaya, A. V. Characterization of solid airborne particles deposited in snow in the vicinity of urban fossil fuel thermal power plant (Western Siberia) / A.V. Talovskaya, E.G. Yazikov, E.A. Filimonenko, J-C. Lata, J. Kim, T.S. Shakhova // *Environmental technology*. – 2017. – P. 1-16.
232. Tarafdar, A. Public health risk assessment with bioaccessibility considerations for soil PAHs at oil refinery vicinity areas in India / A. Tarafdar, A. Sinha // *Science of The Total Environment*. – 2018. – T. 616. – P. 1477-1484.
233. Taylor, S. R. The continental crust: its composition and evolution / S. R. Taylor, S. M. McLennan // Oxford: Blackwell Press. – 1985. – T. 1. – P. 312.
234. Tian, H. Anthropogenic atmospheric emissions of antimony and its spatial distribution characteristics in China / H. Tian, D. Zhao, K. Cheng, L. Lu, M. He, J. Hao // *Environmental science & technology*. – 2012. – T. 46. – №. 7. – P. 3973-3980.
235. Ulman, M. Volatile organic compounds: components, sources, determination. A review / M. Ulman, Z. Chilmonczyk // *Chemia analityczna*. – 2007. – T. 52. – №. 2. – P. 173-200.
236. Vieira, L. V. Exploratory data analysis using API gravity and V and Ni contents to determine the origins of crude oil samples from petroleum fields in the Espírito Santo Basin (Brazil) / L. V. Vieira, K. P. Rainha, E. Vinicius, R.de Castro, P. R. Filgueiras, M. Tereza W.D. Carneiro, Geisamanda P.Brandão // *Microchemical Journal*. – 2016. – T. 124. – P. 26-30.

237. Wedepohl, K.H. The composition of the continental crust / K.H. Wedepohl // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1995. – Vol. 59. – N 7. – P. 1217-1232.
238. Wei, W. Characteristics of volatile organic compounds (VOCs) emitted from a petroleum refinery in Beijing, China / W. Wei, S. Cheng, G. Li, G. Wang, H. Wang // *Atmospheric Environment*. – 2014. – T. 89. – P. 358-366.
239. Weinbruch, S. The heterogeneous composition of working place aerosols in a nickel refinery: a transmission and scanning electron microscope study / S. Weinbruch, P. Aken, M.Ebert, Y. Thomassen, A. Skogstad, V. P. Chashchin, A. Nikonov // *Journal of Environmental Monitoring*. – 2002. – T. 4. – №. 3. – P. 344-350.
240. Weschler, C. J. Potential reactions among indoor pollutants / C. J. Weschler, H. C. Shields // *Atmospheric environment*. – 1997. – T. 31. – №. 21. – P. 3487-3495
241. Wichmann, Fernando A. Increased asthma and respiratory symptoms in children exposed to petrochemical pollution / A. W. Fernando, A. Muller, L. E. Busi, N. Cianni, L. Massolo, U. Schlink, A. Porta, P. D. Sly // *Journal of Allergy and Clinical Immunology*. 2009 – № 123.3 – V. 123. – P. 632 – 638.
242. Wilhelm, S.M. Estimate of Mercury Emissions to the Atmosphere from Petroleum / S.M. Wilhelm // *Environmental Science & Technology*. – 2001. – №. 24. – P. 4704–4710.
243. Wolf, F. G. Operationalizing and testing normal accident theory in petrochemical plants and refineries / Grederick G. Wolf // *Production and Operations Management*. – 2001. – T. 10. – №. 3. – P. 292-305.
244. Xie, R. K. Chemical characterization of individual particles (PM10) from ambient air in Guiyang City, China / R.K.Xie, H.M.Seip, J.R.Leinum, T.Winje, J.S.Xiao // *Science of the Total Environment*. – 2005. – T. 343. – №. 1-3. – P. 261-272.
245. Yang, C. Y. Female lung cancer mortality and sex ratios at birth near a petroleum refinery plant / C. Y. Yang, B. H Chen, T. Y. Hsu, S. S. Tsai, C. F. Hung, T. N. Wu // *Environmental Research*. – 2000. – T. 83. – №. 1. – P. 33-40
246. Yang, C. Y. Increased risk of preterm delivery among people living near the three oil refineries in Taiwan / C.Y. Yang, C.C. Chan, H.Y. Chuang, C.K. Ho, T. N. Wu, P.P. Chang // *Environment International*. – 2004. – T. 30. – №. 3. – P. 337-342.
247. Yang, C. Y. Respiratory symptoms of primary school children living in a petrochemical polluted area in Taiwan / C.Y. Yang, J.D. Wang, C. C. Chan, J. S. Hwang, P. C. Chen // *Pediatric pulmonology*. – 1998. – T. 25. – №. 5. – P. 299-303
248. Yang, C. Y. Sex ratio at birth associated with petrochemical air pollution in Taiwan / C.Y. Yang, S.S. Tsai, B.H. Cheng, T.Y. Hsu, T.N. Wu // *Bulletin of environmental contamination and toxicology*. – 2000. – T. 65. – №. 1. – P. 126-131.

249. Yue, W. Source tracing of chromium-, manganese-, nickel- and zinc-containing particles (PM10) by micro-PIXE spectrum / Y. Weisheng, X. Li, J. Liu, Y. Li, G. Zhang, Y. Li // Journal of radioanalytical and nuclear chemistry. – 2007. – Т. 274. – №. 1. – P. 115-121.
250. Zhang, Z. Emission characteristics of volatile organic compounds and their secondary organic aerosol formation potentials from a petroleum refinery in Pearl River Delta, China / Z. Zhang, H. Wang, D. Chen, Q. Li, P. Thai, D. Gong, Y. Li, C. Zhang, Y. Gu, L. Zhou, L. Morawska, B. Wang // Science of The Total Environment. – 2017. – Т. 584. – P. 1162-1174.
251. Zhao, B. Characterization and quantification of PAH atmospheric pollution from a large petrochemical complex in Guangzhou: GC-MS/MS analysis / B. Zhao, S. Zhang, Y. Zhou, D. He, Yuqing Li, M. Ren, Z. Xu, J. Fang // Microchemical Journal. – 2015. – Т. 119. – P. 140-144.
252. Всемирная организация здравоохранения / Центр СМИ <http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2016/air-pollution-rising/ru/> (дата обращения 25.02.2017 г.)
253. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2015 году / гл.ред. Киселев Е.А., 2016, 334 с URL: http://www.mnr.gov.ru/upload/iblock/c50/2015_msr.pdf
254. Доклад «Социально-экономическое положение Омской области» // Омкстат Режим доступа: URL: http://omsk.gks.ru/wps/wcm/connect/rosstat_ts/omsk/ru/publications/official_publications/electronic_versions/ (Дата обращения 15.05.2017)
255. Модернизация НПЗ, 2012 URL: <https://neftegaz.ru/news/view/103841-Modernizatsiya-3-h-NPZ-obespechit-Kazahstan-benzinom-do-2030-g> (Дата обращения 27.05.2017)
256. Национальный доклад о состоянии окружающей среды и об использовании природных ресурсов за 2015 год. Режим доступа URL: <http://doklad.ecogofond.kz/os-ravlodarskaya-obl> (Дата обращения 30.05.2016)
257. Нефтепереработка. Режим доступа URL: <https://www.rosneft.ru/business/Downstream/refining/> (Дата обращения 15.04.2016)
258. Официальный интернет-портал администрации г. Ачинска. URL: <https://adm-achinsk.ru/o-gorode/istoriya/kratkaya-xarakteristika-goroda> (Дата обращения 19.02.2016)
259. Официальный портал Администрации города Омска. URL: <http://www.admomsk.ru/web/guest/city> (Дата обращения: 19.02.2016)
260. Официальный сайт АО «Ачинский НПЗ ВНК». URL: <https://anpz.rosneft.ru/about/> (Дата обращения 5.10.2017)
261. Официальный сайт АО «Газпромнефть-Омский НПЗ». URL: onpz.gazprom-neft.ru/ (Дата обращения 5.10.2017)

262. Официальный сайт СИБУРа/ ТОО «Томскнефтехим». URL: <https://www.sibur.ru/TomskNeftehim/> (Дата обращения 18.11.2017)
263. Официальный сайт ТОО «Павлодарский нефтехимический завод» <https://www.pnhz.kz/> (Дата обращения 9.10.2017)
264. Погода и климат. Электронный режим доступа: <http://www.pogodaiklimat.ru/climate/36003.htm> (Дата обращения 30.05.2015г)
265. Управление ртутным загрязнением и его мониторинг в городе Павлодаре, Республика Казахстан: Отчет по договору № 134 (УС 37/2003н) от 21.08.2003 г. «Разработка Программы мониторинга ртутного загрязнения Северной промзоны г. Павлодара» / Л.В. Яковлева, М.А. Илющенко, Л.В. Кузьменко, Р.И. Камберов; Алматинский институт энергетики и связи. - Алматы, 2004. -52 с. URL: <http://hg-pavlodar.narod.ru/ru/bm/biomercury.htm>.
266. Экологический паспорт Омской области URL: <http://mpr.omskportal.ru/ru/RegionalPublicAuthorities/executivelist/MPR/pravaya-kolonka/ecopasport.html> (Дата обращения 19.06.2017)
267. «Эксперт Сибирь», №20-21 (295), май, 2011. URL: http://expert.ru/data/public/316780/316800/sib_295_pics_sib_295_010-2.jpg (Дата обращения 27.05.2017 г)
268. Neftegaz.ru. Наука и технологии // нефтехимия. Флексикокинг Режим доступа URL <https://neftegaz.ru/science/view/1112-Fleksikoking> (Дата обращения 17.05.2018 г)