

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

На правах рукописи

ВОЛОДИНА ДАРЬЯ АНАТОЛЬЕВНА

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

Специальность 1.6.21 – Геоэкология

Диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:

доктор геолого-минералогических наук,

доцент Таловская А.В.

Томск – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. АНАЛИЗ ПРОБЛЕМЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРЕДПРИЯТИЯМИ ПО ПРОИЗВОДСТВУ ЦЕМЕНТА	13
1.1 Общая характеристика цементной промышленности	13
1.2 Влияние предприятий по производству цемента на компоненты окружающей среды.....	14
1.3 Влияние выбросов цементных заводов на здоровье населения	20
2. ПРИРОДНАЯ И ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕРРИТОРИИ РАСПОЛОЖЕНИЯ ЦЕМЕНТНЫХ ЗАВОДОВ Г.ТОПКИ И Г.ИСКИТИМ.....	24
2.1 Административно-географическая и природная характеристика.....	24
2.2 Геоэкологическая характеристика.....	32
2.3 Характеристика сырьевых материалов, используемых в производстве на цементных заводах	37
2.4 Технологическая схема производства цемента по «мокрому» способу.....	39
3. МЕТОДИКА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	42
3.1 Методика отбора и подготовки проб снегового покрова.....	42
3.2 Аналитические методы исследования состава проб	46
3.3 Методы обработки материалов исследований	52
4. ПЫЛЕВАЯ НАГРУЗКА И ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕРАСТВОРИМОГО ОСАДКА СНЕГОВОГО ПОКРОВА В ЗОНАХ ВЛИЯНИЯ ЦЕМЕНТНЫХ ЗАВОДОВ	60
5. ВЛИЯНИЕ ЦЕМЕНТНЫХ ЗАВОДОВ НА ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СНЕГОВОГО ПОКРОВА.....	71

5.1 Геохимическая характеристика нерастворимого осадка	71
5.2 Особенности элементного состава гранулометрических фракций нерастворимого осадка.....	92
5.3 Геохимические связи между составом нерастворимого осадка снегового покрова и сырьевыми материалами, используемыми при производстве цемента.....	96
5.4 Поведение химических элементов в системе «нерастворимый осадок снегового покрова – снеготалая вода»	106
6. МИНЕРАЛЬНО-ВЕЩЕСТВЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕРАСТВОРИМОГО ОСАДКА СНЕГОВОГО ПОКРОВА В ЗОНАХ ВЛИЯНИЯ ЦЕМЕНТНЫХ ЗАВОДОВ	113
6.1 Обзор исследований минерально-фазового состава портландцемента.....	113
6.2 Количественная оценка минерального состава нерастворимого осадка снегового покрова	116
6.3 Характеристика микрочастиц в нерастворимом осадке снегового покрова.....	125
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	132
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	134

ВВЕДЕНИЕ

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

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

Снеговой покров является идеальным планшетом-накопителем твердых частиц из атмосферного воздуха, позволяющим получить данные о их составе и выполнить эколого-геохимические исследования на промышленно-урбанизированных и фоновых территориях (Сает и др., 1990; Шатилов, 2001; Язиков, 2006; Рихванов и др., 2006; Девятова, 2006; Шевченко, 2006; Таловская, 2008; 2022; Бортникова и др., 2009; Касимов и др., 2012; 2016; Котова, 2013; Удачин, 2014; Янченко и др., 2014;

Власов и др., 2015; Филимоненко, 2015; Шахова, 2018; Gustaytis et al., 2018; Артамонова, 2020; Московченко и др., 2022).

На юге Западной Сибири функционируют два крупных цементных завода, в г. Топки (Кемеровская область) и г. Искитим (Новосибирская область), использующие «мокрый» способ выпуска продукции с производственными мощностями в 3700 и 2100 тыс. тонн цемента в год, соответственно. Основными сырьевыми материалами являются известняки девонского возраста (Котельников и др., 2008), добыча которых осуществляется на карьерах, расположенных вблизи заводов. Для производства цемента на двух заводах используются как схожие (глина, шлак, гипс, флюоритовая руда), так и специфичные (пиритные огарки, углеотходы, гематит, трифолин, кварцит, шлак медеплавильный, электродный бой) виды корректирующих природных и техногенных добавок. Заводы, при этом, являются объектами I категории, оказывающими значительное негативное воздействие на окружающую среду в районах их размещения. Таким образом, важной задачей является оценка эколого-геохимических условий в зонах влияния цементных заводов посредством использования снегового покрова в качестве планшета-накопителя загрязняющих веществ.

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

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

Задачи исследований:

1. Определить сходства и различия в изменчивости уровней пылевой нагрузки и гранулометрических фракций нерастворимого осадка снегового покрова при удалении от источников выбросов цементных заводов г. Топки и г. Искитим.
2. Выявить особенности формирования элементного состава нерастворимого осадка снегового покрова в зависимости от применяемых сырьевых компонентов на цементных заводах и в распределении химических элементов по гранулометрическим фракциям (40–100, 20–40, <20 мкм).
3. Выполнить количественные оценки содержания природных и техногенных минеральных образований, состава микрочастиц в нерастворимом осадке снега, отражающие воздействие изучаемых заводов на окружающую среду.

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

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

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

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

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

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

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

По полученным результатам производился расчет эколого-геохимических показателей: пылевая нагрузка (P_n), коэффициент концентрации (K_c), суммарный показатель загрязнения (Z_c) согласно опубликованным работам (Саеи и др., 1990; Касимов и др., 2012). В соответствии с учебным пособием (Михальчук, Язиков, 2015) производилась статистическая обработка результатов в ПО «Statistica». Построение графических материалов по распределению пылевой нагрузки осуществлялось в ПО «Surfer» (метод Natural Neighbor) и ПО «Corel Draw».

Величины пылевой нагрузки оценивались по градациям, опубликованные в научных работах (Сает и др., 1990; Касимов и др., 2012; Таловская, 2022). Фоновые уровни пылевой нагрузки и содержаний химических элементов в пробах приняты по данным сотрудников отделения геологии ТПУ (Шатилов, 2001; Языков, 2006; Филимоненко, 2015; Таловская, 2022).

Защищаемые положения:

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

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

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

Научная новизна работы:

1. Выявлены закономерности распределения уровней пылевой нагрузки по мере удаления от цементных заводов г. Топки и г. Искитим с учетом

господствующего направления ветра. Определено, что основная масса нерастворимого осадка снегового покрова преимущественно состоит из фракции 40–100 мкм, отражающая общую специфику его гранулометрического состава.

2. Установлены зависимости накопления элементов, отражающие геохимические особенности воздействия цементного производства, в нерастворимом осадке снегового покрова и природно-техногенных материалах, используемых на цементных заводах г. Топки и г. Искитим. Изучены особенности фракционного состава (40–100, 20–40, <20 мкм) индикаторных химических элементов в нерастворимом осадке снегового покрова.

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

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

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

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

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

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы, представлены на 27 Международных и Всероссийских научных конференциях, симпозиумах, совещаниях студентов и молодых ученых, в том числе Международный научный симпозиум студентов, аспирантов и молодых ученых им. академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2016 – 2023 гг.); Международный научный форум студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2018» (г. Москва, 2018 г.), Международная научная студенческая конференция «Экология России и сопредельных территорий» (г. Новосибирск, 2016-2018 гг.), Международная молодежная экологическая научная конференция «Экогеология-2019» (г. Санкт-Петербург, 2019 г.), XVIII Всероссийская конференция-конкурс студентов и аспирантов «Актуальные проблемы недропользования» (г. Санкт-Петербург, 2020 г.), III Байкальская международная научная конференция «Снежный покров, атмосферные осадки, аэрозоли: химия и климат» (г. Иркутск, 2021 г.), VI Международная конференция «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека» (г. Томск, 2021 г.), Всероссийская конференция с международным участием «Геохимия окружающей среды» (г. Москва, 2022 г.); Конференция «Аэрозоли Сибири» (г. Томск, 2019–2021 гг.).

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

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

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

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

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

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

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

Глава 5 содержит данные об общих и специфичных геохимических характеристиках состава нерастворимого осадка снегового покрова в зонах влияния

цементных заводов и об их взаимосвязи с сырьевыми компонентами и добавками, применяемыми для производства цемента.

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

В заключении представлены основные выводы и рекомендации.

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

1. АНАЛИЗ ПРОБЛЕМЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРЕДПРИЯТИЯМИ ПО ПРОИЗВОДСТВУ ЦЕМЕНТА

1.1 Общая характеристика цементной промышленности

Цементная промышленность является одной из старейших отраслей в России, а цемент – базовым материалом, применяемым в самых разнообразных областях строительства.

На сегодняшний день на 85 субъектов Российской Федерации приходится 63 цементных завода с суммарной производственной мощностью порядка 113,3 млн. тонн цемента в год (Силенов и Ветрова, 2020). Схема расположения цементных заводов представлена на рисунке 1.1.1.

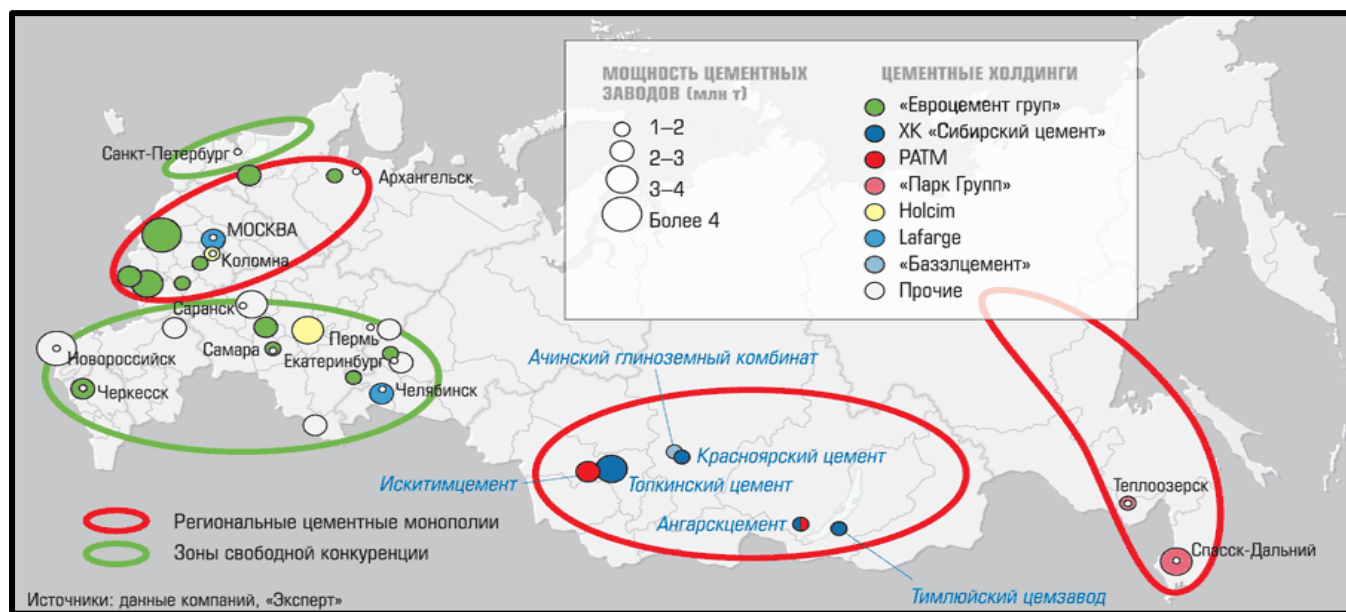


Рисунок 1.1.1 – Географическое расположение крупных холдинговых компаний по производству цемента в России (сайт beton.ru, 2010)

Согласно данным государственной статистики, в 2022 году рост объемов производства цемента наблюдался практически во всех федеральных округах страны: наиболее высокие темпы роста отмечены в Северо-Западном (+24,1% к уровню предыдущего года) и Сибирском федеральных округах (+10,7%) (Анализ рынка цемента в России ..., 2023).

По итогам 2023 г. (январь-август 2022 г. к январю-августу 2023 г.) потребление цемента выросло на 5 % по сравнению с предыдущим годом и составило 44 295 тыс. тонн (Анализ рынка цемента в России ..., 2023).

На строительную отрасль приходится до 8,1 % от общего объема выбросов промышленных предприятий. По данным Central Pollution Control Board, цементная промышленность входит в перечень 17 наиболее вредных производств для окружающей среды.

Цементные заводы являются источниками эмиссии широкого спектра загрязняющих веществ, включая газообразные (NO_x , SO_2 , CO_2 , CO , NH_3 и другие) и твердые выбросы (цементная пыль). Согласно работам (Дуров, 1998; Смыков, 2005), на долю предприятий цементной промышленности приходится до 70 % твердых и до 44 % газообразных выбросов. Ежегодно в атмосферный воздух от предприятий по производству цемента поступает до 27 млн. тонн пыли (Чомаева, 2019; Казакова, 2020). Цементная пыль является маркерным показателем выбросов цементного производства и в составе содержит нелетучие или мало летучие тяжелые металлы и диоксины (Производство цемента, 2015; Производство цемента, 2022).

Загрязняющие вещества, поступающие в атмосферный воздух в составе выбросов предприятий по производству цемента, способны аккумулироваться в компонентах природной среды, переноситься на дальние расстояния потоками ветра, формировать неблагоприятную экологическую обстановку в районах их функционирования и могут быть причиной роста заболеваемости населения.

1.2 Влияние предприятий по производству цемента на компоненты окружающей среды

Предприятия по производству цемента имеют большое количество источников поступления загрязняющих веществ в атмосферный воздух. К ним относятся вращающиеся печи, дробильные установки, цементные мельницы, колосниковые холодильники, цементные силосы, а также упаковочные машины, места погрузки и разгрузки цемента, склады материалов (Коптев, 1977; Ужов, 1981).

На долю печей для обжига сырьевой смеси приходится до 85 % всех выбросов цементных заводов (Янин, 2004). При этом только из вращающихся печей поступает около 2 млн. тонн пыли в атмосферный воздух. Пылеобразование происходит также в результате добычи сырьевых компонентов (известняк, мел, мергель, глина, глинистые сланцы) в карьерах с применением буровзрывных работ.

Работы отечественных ученых посвящены оценке загрязнения территорий цементной пылью. Исследования, проведенные группой ученых в конце 1980 – начале 1990 годов, показали, что выпадение цементной пыли на снеговой покров в поселке в окрестностях цементного завода достигало 400 кг/км^2 и оценивалось как опасный уровень загрязнения (Геохимия ..., 1990). В Якутии площадь загрязнения поселка, на территории которого действует цементный завод, составляет свыше 20 км^2 (Соромотин, 2008). Содержания взвешенных веществ в снеговом покрове в районе размещения Теплоозерского цементного завода превышают контрольные показатели от 56 до 385 раз и фиксируются на расстоянии 0,2–0,7 км от труб предприятия (Турбина, 2016). Новосибирскими учеными во главе с В.Ф. Рапутой установлено, что максимум выпадений неорганической пыли на снеговой покров приходится на 450 метров от цементного завода г. Искитим, при этом суммарное содержание неорганической пыли в снеговом покрове в радиусе 1 км от основных источников выброса составило 626 тонн, в радиусе 2 км – 875 тонн, 3 км – 942 тонны, 4 км – 969 тонн (Щербатов и др., 2014). По результатам изучения снегового покрова и дешифрирования космоснимков показано распространение пылевых выбросов завода не только в направлении главенствующего ветра, но в других направления от завода за счет влияния рельеф местности (Леженин и др., 2015; Морозов и др., 2019).

Коллективом кафедры геоэкологии и геохимии ТПУ с участием автора данной работы выполнялись исследования минерально-вещественного состава проб нерастворимого осадка снега из районов расположения предприятий цементного производства г. Топки и г. Искитим с помощью бинокулярной микроскопии

(Сыцевич, 2014; Володина, 2020). Выявлено, что пробы в зоне заводов представлены частицами природного (кварц, полевой шпат, растительные частицы) и техногенного (цементная пыль, угольные частицы, микросферулы, синтетические волокна) происхождения. Соотношение природных частиц к техногенным составляет в среднем 6,5 к 93,5 %. Образцы состоят преимущественно из цементной пыли (60–85%) и угольных частиц (10–50 %).

Работы отдельных исследователей посвящены изучению элементного состава компонентов природной среды в окрестностях цементных заводов (например, Королев и др., 2017; Самусик и др., 2017; Olatunde et al., 2020; Alfaif et al., 2021; Blois et al., 2021). В почвах отмечается ассоциация химических элементов, превышающих фон и характерных для выбросов предприятий по производству цемента: $\text{Hg}_3 - \text{Sr}_3 - \text{Zn}_3 - \text{Mo}_2 - \text{Co}_2 - \text{Ni}_2 - \text{Cu}_2$ (Геохимия ..., 1990). Почвы промышленных зон Новороссийска отмечаются равномерным распределением содержаний большинства химических элементов. В то время как почвы жилых зон, наиболее подверженных техногенному влиянию цементного завода, проявляются в превышении максимальных средних содержаний над минимальными для Pb, Sr, Ag, Cu, Zn, Ga, Sn, Yb. В почвах ландшафтов пустырей города превышение максимальных средних содержаний над минимальными более чем в 1,5 раза установлено уже для Zn, Pb, Co и Ag (Пашкевич и Алексеенко, 2015). В пределах санитарно-защитной зоны (1000 м) цементного завода в Якутии (пос. Мохсоголлох) выявлены высокие концентрации Zn, Cr и V, ионов солей Ca, Mg, K, Na, сульфатов, нитрата, нитрита, ионной 3-валентного железа и аммония в снежном покрове. В растениях определены содержания V, Cr, Pb и Co, превышающие фоновые показатели от нескольких десятков до 350 раз (Соромотин, 2008).

Исследования, проведенные в Индии, доказывают взаимосвязь влияния цементных заводов на атмосферный воздух, почву и растительность (Junge, 1963; Dolgner et al., 1983; Kumar et al., 2008). Ими было установлено, что эмиссии цементных заводов содержат тяжелые металлы, как Cr, Ni, Co, Pb и Hg. О

токсичности металлов для растений писали многие авторы (Dolgnier et al., 1983; Sai et al., 1987; Darley, 1996; Murugesan et al., 2004). Например, оценка воздействия выбросов Кантского цементно-шиферного завода на растения вида *Zea mays*, произрастающих в районе расположения исследуемого предприятия, показала, что содержания общего хлорофилла в образцах растений снижаются по мере приближения к заводу, что говорит о подавлении процессов фотосинтеза в растениях (Чекиров и др., 2019). В ряде публикаций содержится информация об ослаблении жизненного состояния деревьев из районов расположения цементных заводов, которое проявляется в пожелтении, некротических пятнах на хвое, увеличении опада листьев, закупоривании устьев листьев, замедлении роста растений, снижении содержаний хлорофилла и уменьшении плодovitости растений (Lerman, 1972; Baby et al., 1987; Шелуха, 1994; 1997).

Исследования твердых частиц в смыве с растительности (хвоя хвойных деревьев) в городе показали распространение фракция твердых частиц PM_{10} по всей территории одного из городов Приморского края, где функционирует цементный завод. Процентное содержание PM_{10} в разных районах города и в течение двух сезонов колебалось от 34,8 до 65 % по отношению к другим крупным фракциям твердых частиц. Обнаружено, что в некоторых местах содержание твердых частиц достигало 80 %, преимущественно состоящих из цементной пыли (Kholodov et al., 2020).

Отдельное внимание уделяется изучению содержаний опасного канцерогена – ртути в компонентах природной среды в районах функционирования предприятий по производству цемента. Установлено, что на долю выбросов цементных заводов приходится до 10 % глобальных выбросов ртути, которые являются крайне летучими компонентами и удаляются из печей в составе отходящих газов (Савенко, 1991; Какарека, 1998). Например, в 2001 г. эмиссия ртути в атмосферу российскими цементными заводами составила около 3,1 тонн, а 1,5 тонн ртути поступило в товарный цемент, 4,5 т ртути было уловлено очистными установками цементных

заводов (Янин, 2004). Из 0,211 г ртути 80 % (0,1688 г) приходится на долю газообразной Hg^0 , остальная часть представлена газообразной Hg^{2+} , которая, вероятно, в газоходах сорбируется цементной пылью. С учетом эффективности улавливания ртути газоочистным оборудованием, поступление ртути в атмосферный воздух составляет 0,0857 г ртути на тонну цемента (0,086 г/т). К источникам ртути исследователи относят пиритные огарки, а также допускают ее поступление вместе с мелом и глиной (Какарека, 1998; Производство ..., 2015). При обжиге и помоле клинкера около 4–8 % ртути переходит в цемент, остальная часть ртути (до 96 %) поступает в атмосферный воздух с дымовыми газами (Какарека, 1998).

В литературе встречаются различные публикации по оценке содержания ртути в разных депонирующих средах. Например, работы ученых из Китая и Кореи посвящены изучению ртути в выбросах предприятий по производству цемента, а также в сырьевых материалах для производства цемента (Won et al., 2012; Raffetti et al., 2019; Liu et al., 2019). Детальные исследования почвенного покрова, сосновой хвои, коры и колец деревьев вблизи цементного завода китайского города Урумчи показали высокие содержания ртути в пробах, отобранных в 0,5 км от цементного завода (Jiang et al., 2006). В округе Панкеп в Индонезии оценены экологические риски загрязнения ртутью воздуха, почв и поверхностных вод в населенных пунктах, расположенных в зонах влияния цементных заводов (Mallongi et al., 2019). Содержания ртути в почвах городов Чехии (г. Кралув-Двур и г. Радотин) вблизи цементных заводов и известняковых карьеров отмечались на уровне средних значений по Европе (202 мкг/кг), а pH почв (> 6 ед.) отнесен ближе к щелочному (Navratil et al., 2021). В твердом осадке снега из окрестностей цементного завода г. Искитим (Новосибирская область) в 2014 г. средние содержания ртути составляли 419, минимальное – 54, максимальное – 1100 нг/г (Сыцевич, 2014).

В литературе встречаются публикации о химическом составе цемента и цементной пыли. Исследования, проведенные на заводах Германии, показали, что средняя концентрация ртути в цементе составляет 0,07 г/т (Янин, 2004). Ученые из

Новороссийска установили, что в пыли с электрофильтров цементного завода (после обжига) уровни ртути находятся в пределах – от 0,23 до 5,9 мг/кг, в пыли электрофильтров (после помола) – от 0,03 до 0,49 мг/кг. В пыли с электрофильтров цементных заводов в Беларуси концентрация ртути достигала 0,148 мг/кг, в пыли из газоходов после электрофильтров 0,07–0,165 мг/кг (Янин, 2004).

Исследования дисперсного состава цементной пыли показали высокое содержание тяжелых металлов – Cd, Pb, Zn, Cr в различных фракциях. Пробы пыли после очистки обогащены преимущественно Zn, Pb и Cd, пыль электрофильтра дополнительно содержит Mn и Sr (Хоботова и др., 2005). Ассоциация химических элементов при процессах производства цемента (обжиг, помол) представлена Ag, Sb, Zn, Bi, W, Yb, Sn, Tl, Cu, Mo, Ba, Se (Геохимия ..., 1990). Химический состав цементной пыли железобетонного завода преимущественно характеризуется концентрациями U, Yb, Ba, Ca, Hf, Sr, Tb, La, Ta, Sm, Ce, Th, Na. Причём большая доля La, Ce, Eu и Yb сосредоточена в немагнитной фракции цементной пыли (Язиков, 2006).

Важно отметить, что газообразные выбросы со стороны цементных заводов также оказывают влияние на состояние окружающей среды, например, на экологические изменения химического состава атмосферы. Выбросы SO_2 и NO_2 образуют кислоты в результате различных химических реакций в атмосфере, которые впоследствии осаждаются на поверхности суши и океана в виде кислотных дождей (Лашина и др., 2011).

Производство цемента занимает второе место по выбросам CO_2 в атмосферный воздух. Цементная промышленность производит около 5 % мировых антропогенных выбросов CO_2 , из которых 50 % приходится на химический процесс и 40 % – на сжигание топлива. Количество CO_2 , выбрасываемого цементными заводами, составляет около 900 кг CO_2 на каждые 1000 кг произведенного цемента. Около 62 % от общего количества CO_2 выделяется в процессе декарбонизации известняка

(CaCO_3) сырьевой смеси, а оставшиеся 38 % – при горении топлива (Производство..., 2015; 2022).

Выделение CO связано с процессами обжига клинкера во вращающихся печах, что вызвано наличием большого количества органических соединений в природных сырьевых материалах, в частности остатки организмов и растений, включенных в горные породы в ходе геологических отложений. Дополнительно выбросы CO могут быть результатом неполного сжигания топлива или неправильно подобранных условий горения (Производство ..., 2015; 2022).

Сжигание топлива при высоких температурах во вращающихся печах, обжиг клинкера приводит к выбросам соединений азота NO_x (Производство ..., 2015; Коробова и др., 2017). Поступление выбросов SO_2 от цементных заводов в атмосферный воздух обусловлено содержанием летучей серы в сырьевых материалах и топливе. Сера выбрасывается из вращающихся печей при частичном разложении при воздействии высоких температур, однако большая часть серы включается в клинкер или выгружается из системы. Увеличение выбросов SO_2 может происходить в результате применения различных сырьевых добавок с высоким содержанием органической серы или серы в легко окисляемой форме, например, в виде пирита или марказита (Производство ..., 2015; 2022).

1.3 Влияние выбросов цементных заводов на здоровье населения

Вопрос о влиянии выбросов цементных заводов на формирование качества воздушной среды и здоровье населения изучается с начала 1980-х годов (Parada et al., 1987) и в настоящее время интерес к этой теме только увеличивается. Опасность выбросов от цементных заводов заключается в поступлении в атмосферный воздух газообразных веществ (CO_2 , SO_2 , летучие органические соединения, CO, NO_2 и др.) и мелкодисперсных твердых частиц, которые способны проникать во внутреннюю среду организма. Выбросы цементных заводов могут вызывать заболевания дыхательных путей (астма, бронхит, силикоз), кожи (аллергические реакции,

дерматит), слизистых оболочек и органов пищеварения (Холодов и др., 2019; Новикова и др., 2021).

Известны исследования отечественных и зарубежных авторов о влиянии цементных заводов, расположенных рядом с населенными пунктами, на здоровье детей и взрослого населения. Например, установлена корреляция между частотой хронических заболеваний и уровнями выпадения цементной пыли. Выявлено, что у детей, проживающих рядом с цементным производством, наблюдался рост заболеваемости верхних дыхательных путей на 40–100 % и органов чувств на 100–140 % (Геохимия ..., 1990). Определена взаимосвязь производства цемента в одном из городов Приморского края с общей заболеваемостью населения города и загрязнением окружающей среды (Kholodov et al., 2020).

В крупных городах и на территориях, подверженных выбросам промышленных производств, заболевания органов дыхания, кожи, аллергические реакции у детей отмечаются вдвое чаще и длятся в 2,5 раза дольше (Христофорова, 2005; Кику и др., 2017; Marcon et al., 2014). Бронхиальная астма у детей встречается вдвое выше в промышленных городах, а вблизи цементных заводов – втрое выше (Новикова, 2005; Bertoldi et al., 2012).

В работах некоторых авторов (Marco et al., 2018; Khaniabadi et al., 2018; Raffettietal et al., 2019) показана корреляция между выбросами частиц $PM_{2,5}$ и PM_{10} в выбросах цементной промышленности с заболеваемостью респираторными и сердечно-легочными заболеваниями. Увеличение заболеваемости детей, проживающих рядом с цементными заводами, отмечают даже в развитых странах, где содержание частиц PM_{10} и $PM_{2,5}$ в воздухе не превышает ПДК (Marcon et al., 2014). Исследования о влиянии выбросов цементного завода на население, проведенные в Замбии, показали, что кашель и раздражение слизистой оболочки носа отмечались у всех участников эксперимента, при этом, более частое проявление кашля выявлено у группы населения, проживающей около цементного завода (Nkhama et al., 2017). В некоторых работах также продемонстрирована связь между

воздействием цементной пыли и хроническим нарушением функции органов дыхания у людей. Цементная пыль раздражает кожу и открытые слизистые оболочки (Zelege et al., 2010; Oguntoke et al., 2012).

Работники цементных производств в большей степени подвергаются влиянию, которое проявляется в возникновении заболеваний органов дыхания – изменение слизистых оболочек носа, глотки, гортани, пневмокониозы, туберкулезы и др. (Чомаева, 2019). Многочисленные эпидемиологические исследования свидетельствуют о высоких рисках развития раковых заболеваний у работников предприятий по производству цемента (Giordano et al., 2012; Eom et al., 2017; Холодов и др., 2019). Эпидемиологические исследования (Donato et al., 2016) связывают высокий риск развития раковых заболеваний у работников цементных заводов с наличием в сырье для производства цемента канцерогенных веществ (диоксид кремния, шестивалентный хром, кадмий). У персонала, занятого в строительной индустрии, наблюдается повышенная заболеваемость раком горла и гортани (Малков, 2001; Вишаренко и др., 2002).

В результате литературного обзора показано, что цементная промышленность является мощным источником загрязнения и входит в перечень наиболее вредных производств для окружающей среды.

В выбросах цементных заводов присутствует широкий спектр загрязняющих веществ. Ежегодно от заводов в атмосферный воздух поступает до 27 млн. тонн выбросов, из которых около 2/3 приходится на твердые вещества. В районах расположения производств цемента многими исследователями установлена зависимость между пылевым загрязнением атмосферного воздуха и заболеваемостью органов дыхания, силикозом, конъюнктивитом и дерматитом.

В этой связи, изучение эколого-геохимического состояния территорий с размещением цементных заводов является актуальной задачей геоэкологии. Вопросам оценки влияния выбросов предприятий по производству цемента на трансформацию химического состава компонентов природной среды посвящены

работы российских и зарубежных исследователей. Во многих работах проводится изучение концентрации тяжелых металлов и металлоидов в почвенном и снеговом покрове, растительности, твердых частицах атмосферного воздуха и оценка экологического риска на территориях, прилегающих к цементным заводам.

На основе литературного обзора выявлено, что существует недостаточно знаний об эколого-геохимической обстановке в районах размещения предприятий по производству цемента на основе изучения экогеохимии и минералогии аэрозолей твердых частиц, оседающих из атмосферного воздуха на снеговой покров.

2. ПРИРОДНАЯ И ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕРРИТОРИИ РАСПОЛОЖЕНИЯ ЦЕМЕНТНЫХ ЗАВОДОВ Г.ТОПКИ И Г.ИСКИТИМ

2.1 Административно-географическая и природная характеристика

На территории Сибирского федерального округа в городах Искитим Новосибирской области и Топки Кемеровской области размещаются крупные предприятия по производству цемента. Физико-географическое положение городов представлено на рисунке 2.1.1.

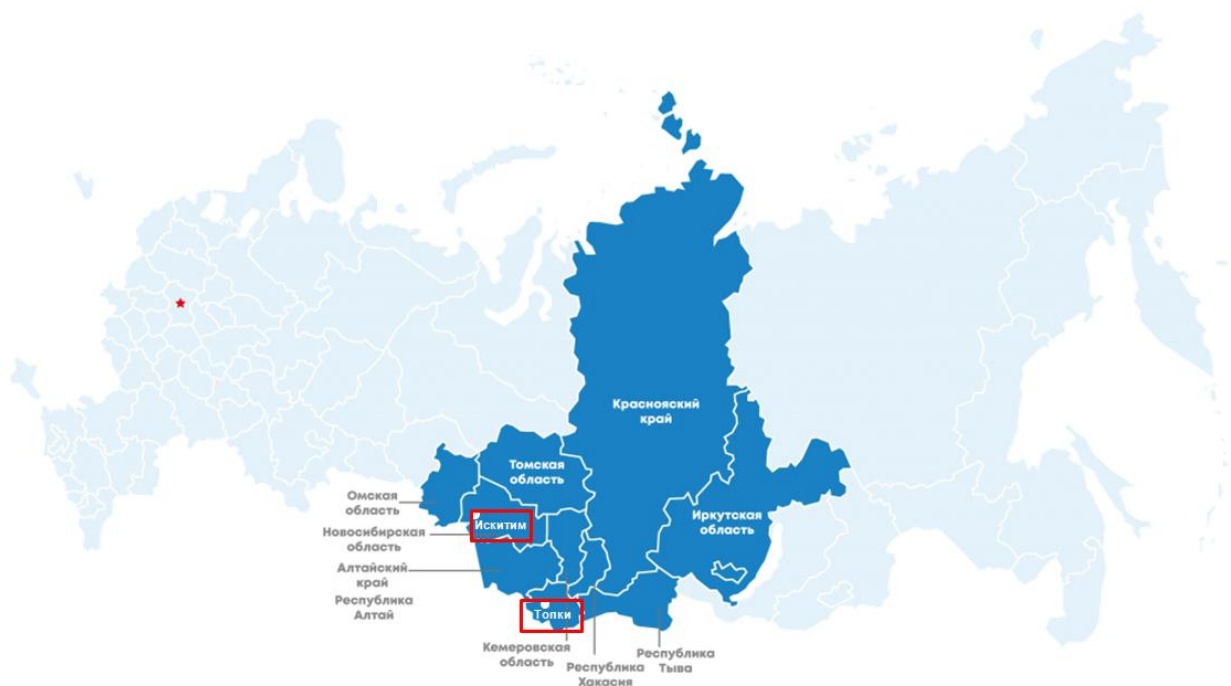


Рисунок 2.1.1 – Физико-географическое положение городов Топки и Искитим на карте Сибирского федерального округа (яндекс-карты; красный квадрат – изучаемые города; красная звезда – г. Москва)

Топки – небольшой город, тринадцатый по численности населения и шестнадцатый по площади город в Кемеровской области. Расположен в центральной части области на северо-западе Кузнецкой котловины и в 27 км к юго-западу от столицы области – г. Кемерово. Общая площадь территории города составляет 5172 га, из которых только 1808 га – площадь застроенных земель.

В городе Топки находится градообразующее предприятие по производству цемента, производственный комплекс компании «Подорожник» (пищевая промышленность), предприятие по производству тензометрической, весовой, дозирующей и горно-шахтной продукции – «Сибтензоприбор».

Климат данного района резко континентальный с продолжительной холодной зимой и коротким теплым летом. Температура зимой доходит до минус 40°C , зима снежная и ветреная. Лето достаточно влажное и тёплое, временами летом очень жарко (Доклад ..., 2016).

Наиболее высокие температуры воздуха достигают летом – от $+35^{\circ}\text{C}$ до 38°C , а самые низкие зимой доходят на юге – до -54°C , на севере – до -57°C . Годовая амплитуда колебаний температур превышает 90°C . Среднемесячная температура воздуха в январе изменяется от -18°C до -22°C , а в июле - от $+17^{\circ}\text{C}$ до $+22^{\circ}\text{C}$. Количество осадков варьирует от 300 до 500 мм в год.

Средняя высота снегового покрова колеблется от 33 до 77 см. Устойчивый снеговой покров устанавливается в конце третьей декады октября - начале первой декады ноября. Распределение снегового покрова по площади территории неравномерно. Промерзание почв незначительное, не превышает 1,00–1,45 м. Снежный покров сохраняется 6–9 месяцев в году. Длительность периода устойчивого залегания снега составляет 140–173 дня.

Средняя годовая скорость ветра составляет 4,4 м/с, изменчивость скорости ветра небольшая и составляет 0,4 м/с. В холодное время и весной при интенсивной циклонической деятельности скорости ветра чаще, чем летом могут превышать 10 и 20 м/с. В зимнее время года преобладают ветры южного и юго-восточного направления (Доклад ..., 2016). Среднегодовая «роза» ветров представлена на рисунке 2.1.2.

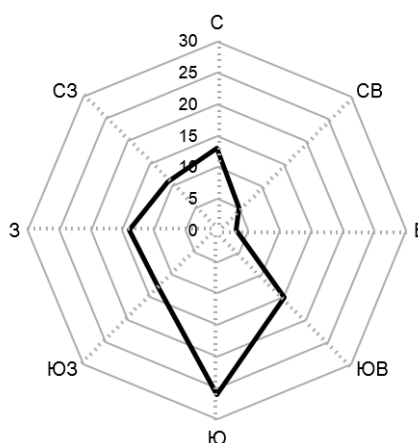


Рисунок 2.1.2 – «Роза» ветров для г. Топки за 2016 г. (Доклад ..., 2016)

Основными водными артериями г. Топки являются реки Курляк, Боец, Стрелина (Усть-Стрелина), а также ручей Макаров. Все водотоки связаны друг с другом. Так, ручей Макаров с длиной водотока менее 10 км впадает в реку Курляк. Реки Курляк и Боец впадают в реку Стрелина, которая в свою очередь впадает в реку Томь в 234 км от устья слева. Все реки маловодные, в летний период сильно мелеют. По характеру водного режима реки и ручьи района изысканий относятся к водотокам с весенним половодьем и паводками в теплое время года (Материалы ..., 2021).

Топкинский район, расположенный в Кузнецкой котловине, отнесен к зоне высокобонитетных почв и первой агроклиматической зоне – подтайге предгорий. Для такой зоны характерны светло-серые, серые и темно-серые почвы. Климатические условия зоны позволяют возделывать скороспелые сорта и озимые культуры (География ..., 2021). Территория города Топки находится в северо-восточной части Кузнецкой котловины, которая представляет собой межгорную тектоническую впадину, образовавшуюся на месте краевого прогиба. Поверхности Кузнецкой котловины всхолмлены, абсолютные отметки водоразделов в северной части составляют 230–260 м. Рельеф города и его окрестностей представляет собой пологоувалистую равнину с постепенным возвышением на юго-восток. В ряде мест равнина прорезана незначительными балками и оврагами. С восточной части города местность поднимается до 300–310 метров над уровнем моря. По мере продвижения на запад высота снижается до 250–230 метров. В окрестностях города, в северо-

восточном направлении, вытянуты возвышения (10–12 м) или гривы, иногда они бывают в виде широких и длинных до нескольких километров с пологими склонами возвышений.

Палеозойские отложения Колывань-Томской складчатой зоны, на границе с Кузбассом дислоцированы в линейные структуры северо-восточного направления. В плане оси складок представляют плавные дугообразные кривые, обращенные выпуклой стороной на юго-восток. Характер складок постепенно меняется от крупных линейных складок Колывань-Томской складчатой зоны к более мелким, сжатым – окраины Кузбасса. Граница между Колывань-Томской и Приколывань-Томской складчатой зонами проводится по Томскому надвигу, самому крупному дизъюнктивному нарушению, по которому отложения девона надвинуты на угленосные толщи Кузбасса, образуя Горловско-Завьяловский и Зарубинско-Лебединский аллохтоны. На границе Горловско-Завьяловского и Зарубинско-Лебединского аллохтонов, к северу от Сухостреловского разлома находится Соломинское месторождение известняков и глин, где происходит добыча сырья для Топкинского цементного завода. К южной части района Томский надвиг постепенно затухает, переходя в Топкинский сдвиг-надвиг (Проектная ..., 2022).

Лесистость Топкинского района составляет 25,1 %. Основными типами растительности являются леса и суходольные луга, менее распространена водно-болотная растительность. Лесная растительность представлена берёзовыми, реже осиновыми лесами, среди хвойных пород преобладают пихтовые насаждения (География ..., 2021). Наблюдаются различные группы растений, обладающие полезными для человека свойствами: лекарственные, пищевые, витаминные, кормовые. Лекарственные растения представлены девясилом высоким, донником лекарственным, лапчаткой, подорожником и клевером луговым (Доклад ..., 2016).

Фауна района исследования в большей степени представлена беспозвоночными, мелкими грызунами и отдельными видами промысловых птиц и животных. По увлажненным участкам, заболоченным логам и долинам ручьев,

изредка встречаются амфибии и рептилии (обыкновенная или серая жаба, остромордая лягушка). Распространение птиц на территории Топкинского района представлено лесными, иногда встречаются хищные виды. Встречаются зяблик, большая синица, пестрый дятел, выюрок, певчий дрозд и др. К относительно обычным представителям охотничьих животных рассматриваемой территории принадлежат: крот, обыкновенная лисица, лесной хорек, лось, обыкновенная белка, заяц-беляк. Среди насекомых доминируют жуки и бабочки (Доклад ..., 2016; География Кемеровской облсти..., 2021).

Искитим – город Новосибирской области, расположенный в 57 км к юго-востоку от г. Новосибирска на берегу реки Бердь (правого притока р. Обь). Общая площадь территории города составляет 6218 га. Основная часть города сосредоточена на левом берегу реки Бердь.

Территория г. Искитим обладает мощной минерально-сырьевой базой нерудных материалов (глинистых сланцев, строительных известняков, мраморизированных известняков и щебня) для производства строительных материалов.

На территории г. Искитима расположены 3 крупных предприятия, занимающихся добычей полезных ископаемых: ЗАО «Чернореченский карьер» (2 карьера), АО «НКУ» (3 карьера), АО «Искитимизвесть» (1 карьер), и крупнейший в Новосибирский области завод по выпуску цемента (АО «Искитимцемент») (Доклад..., 2019).

Климат г. Искитим континентальный с продолжительной зимой и коротким жарким летом. Переходные сезоны – весна и осень короткие, с резкими колебаниями температуры воздуха, с поздними весенними и ранними осенними заморозками. Самый холодный месяц – январь. Минимальная температура воздуха наблюдается в январе и декабре, и составляет, в среднем, от $-39,5$ до $-43,8^{\circ}\text{C}$. Июль – самый теплый месяц. Средняя месячная температура воздуха в июле $+18,9^{\circ}\text{C}$. Максимальная

температура воздуха исследуемой территории летом составляет, в среднем, от +32,3 до +36,6°C.

Среднегодовое количество осадков в Искитиме составляет 442 мм, максимальное количество осадков отмечается в июле и августе и составляет 63 и 62 мм, соответственно, минимальное – в феврале (14 мм) и марте (17 мм). Максимум годового хода осадков приходится на теплый период с выпадением 75–80% осадков (Инвестиционный ..., 2017).

Скорость ветра варьирует от 3 до 12 м/с, среднемесячная скорость ветра составляет в среднем 3–5 м/с. По данным средней многолетней розы ветров преобладают ветры южного и юго-западного направлений (рисунок 2.1.3).

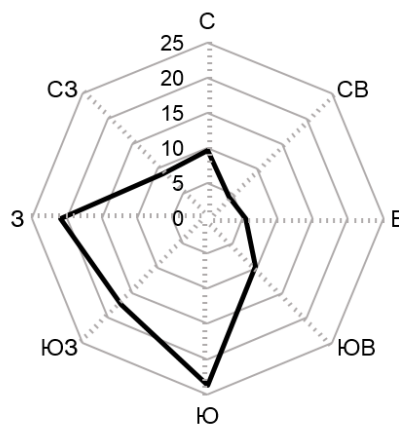


Рисунок 2.1.3 – «Роза» ветров для г. Искитим за 2018 год (Доклад ..., 2019)

Средняя высота снежного покрова за холодный период (ноябрь – март) составляет 27 см. Максимальная высота снежного покрова варьирует от 41 см (2018 г.) до 61 см (2011 г.). Продолжительность залегания устойчивого снежного покрова в среднем составляет 154 дня (Инвестиционный ..., 2012; 2017).

Земли водного фонда занимают 7 % общей площади г. Искитим (437 га). В Искитиме протекает 5 рек, общей протяженностью 31 550 м: Бердь и ее левые притоки – Койниха, Шипуниха, Черная; правый приток – небольшая река Каменка. Все реки относятся к бассейну реки Обь.

Главная водная артерия г. Искитим, река Бердь, впадает в Новосибирское водохранилище. С юго-востока р. Бердь вливается в город и поворачивает на север, разделяя город на две части. На выходе из города река протекает в северо-западном направлении, обращаясь в Бердский залив, становится северной границей Искитима. Река Бердь неудобна для судоходства, но по Бердскому заливу от пристани цементного завода сплавляются баржи с цементом. Протяженность реки в пределах города 17 150 м. На исследуемой территории имеются травянистые низинные болота. Главными причинами заболачивания территории являются понижения в рельефе, близкое залегание к поверхности грунтовых вод и водонепроницаемых грунтов (Инвестиционный ..., 2012).

В пределах Искитима расположены верхнедевонские нижнекарбоновые водоносные горизонты, сложенные трещиноватыми известняками, глинистыми сланцами и песчаниками. Глубина залегания уровня воды 5–48 м ниже поверхности земли. Подземные воды иногда в виде ключей и родников выходят на поверхность.

В районе расположения г. Искитим насчитывается более 30 почвенных разностей и 12 почвенных типов. Наибольшее распространение имеют выщелоченные чернозёмы, которые занимают, в основном, западную степную часть правобережья Оби. В восточной, залесённой части основными почвами являются тёмно-серые и сильно оподзоленные. светло-серые оподзоленные. серые слабо и сильно оподзоленные, реже встречаются дерново- слабо оподзоленные. дерново- средне оподзоленные и дерново- сильно оподзоленные почвы (Инвестиционный ..., 2012).

В геологическом отношении территория района принадлежит северо-западной окраине Алтайско-Саянской складчатой системы. На территории Искитимского района выделяют Салаирскую и КолываньТомскую складчатые зоны и Горловский прогиб. Рельеф Искитимского района представляет собой возвышенную равнину, высота которой в отдельных местах может достигать 250–300 м над уровнем моря. Особенностью рельефа являются водоразделы с глубоко врезанными речными

долинами, балками и оврагами, на дне которых выходят древние породы фундамента. Крупные склоны задернованы, в некоторых местах выступают небольшие скалистые утесы.

Наиболее возвышенный район – Салаирский кряж, самый северный отрог Алтайской горной системы, который представляет собой сильно разрушенные древние горы. В данном районе преобладают массивные плоские формы рельефа, в некоторых местах возвышаются небольшие сопки из трудноразмываемых горных пород. Большое распространение имеют известняки, магматические и метаморфические породы. Юго-западный склон кряжа постепенно понижается к долине р. Оби и незаметно сливается с Западно-Сибирской низменностью. Юго-западная часть кряжа покрыта более молодыми осадочными породами. Северо-восток района занимают Буготакские сопки, представляющая собой группу холмов овальной формы, сложенные кристаллическими породами, вытянутая с северо-востока на юго-запад. Значительная часть района покрыта рыхлыми породами: лессовидными суглинками и супесями, которые подвержены воздействию талых, дождевых и грунтовых вод на крутых склонах, что приводит к появлению оврагов и балок. Территория правобережья Берди и частично южного левобережья в черте Искитима испытывала поднятия и повышенный метаморфизм слагающих его пород, поэтому здесь расположены месторождения метаморфических полезных ископаемых: строительных известняков, глинистых сланцев, мрамора.

В Искитимском районе находятся такие месторождения полезных ископаемых: угольные (Горловский антрацитовый бассейн); керамзитовое и аглопоритовое сырье (Линевское, Девкинское); цементное сырье (Чернореченское); глины тугоплавкие (Евсинское); облицовочные камни (Шипуновское I-ое, ВерхКоевское); суглинки кирпичные (Легостаевское, Степное, Евсинский участок N 1, Искитимское I-ое, Крутихинское, Преображенское); известняки строительные (Искитимское I-ое, Чернореченское, Шипуновское II-ое, Выдрихинское, Легостаевское); пески

строительные (Дятловское II-ое, Искитимское, Старо-Искитимское, Чесноковское, Чесноковское - I-ое).

Растительность г. Искитима представлена лекарственными растениями (зверобой продырявленный, душица обыкновенная, кровохлебка лекарственная и др.), растениями, пригодными для употребления в пищу (малина обыкновенная, земляника лесная, брусника, клубника, съедобные грибы), сорняками (пастушья сумка, мокрица, дикая редька, лопух, одуванчик, и др.). Лесистость исследуемой территории достигает 12%: преобладает береза, осина, различные кустарники.

В Искитимском районе встречаются белки, бурундуки, лоси, зайцы. Типичными представителями орнитофауны являются дятлы, кукушки, дрозды, сизые голуби, большие синицы, сороки, гнездящиеся ястреб-тетеревятник, канюк обыкновенный. Обитают зеленая и серая жабы, остромордая и сибирская лягушки (Инвестиционный ..., 2012).

2.2 Геоэкологическая характеристика

Топкинский цементный завод – предприятие по производству цемента, расположенный на расстоянии 5 км от г. Топки. Основным видом деятельности завода является производство общестроительных и специальных цементов по технологии «мокрого» способа. Годовая производственная мощность завода составляет: по клинкеру – 2900 тыс., по цементу – 3700 тыс. тонн в год (согласно данным официального сайта завода: <https://topkinsky.sibcem.ru/about/>).

Промышленные объекты завода располагаются на двух производственных территориях: основная промплощадка и карьер по добыче глины и известняка (Соломинское месторождение).

В состав основных производственных подразделений входят цех «Горный», дробильный цех, сырьевой цех, цех «Обжиг», цех «Помол», цех готовой продукции. Помимо основных цехов на предприятии функционируют вспомогательные службы: автотракторный и транспортный цеха, электроцех, пароводопровод (ПВЦ), цех

технического обслуживания и ремонта, лаборатория, газовая служба, цех «КИПиА», складские хозяйства (Ивачев, 2016).

Соломинское месторождение известняков и глин расположено в юго-восточной части Колывань-Томской складчатой зоны, на сопряжении ее с северо-западной окраиной Кузбасса на площади распространения верхнедевонских отложений верхнефранского уровня соломинской свиты, включающий бывший горизонт глубокинской свиты рифовых известняков (Материалы ..., 2021). Балансовые запасы месторождения цементного сырья по состоянию на 01.01.2015 г. составляют: известняки по категориям А+В+С₁ – 199277 тыс.; глина – 41711 тыс. тонн. Сырьевые материалы добывают на карьере открытым способом с применением буровзрывных работ. Бурение скважин производят буровыми станками с системой пылеподавления. В год добывается до 990 000 тонн глины, до 3 460 050 тонн известняка и 300 000 тонн вскрыши. Вскрышные породы размещаются с рабочей площади во внутренний породный отвал с целью рекультивации отработанной части карьера (Проектная ..., 2022).

Согласно Постановлению Главного Государственного Санитарного Врача РФ от 25 сентября 2007 г. № 74 «О введении в действие новой редакции санитарно-эпидемиологических правил» и СанПиН 2.2.1/2.1.1.1200-03 санитарно-защитная зона для карьера составляет 500 м, для основной промплощадки предприятия – 1000 м от границы территории по всем направлениям (рисунок 2.2.1).

Цементный завод относится к объектам I категории, оказывающем негативное воздействие на окружающую среду, и предприятиям, применяющим наилучшие доступные технологии. Например, для обеспыливания отходящих газов устанавливаются электрофильтры типов Циклон и рукавные фильтры (НДТ №8) в цехах завода.

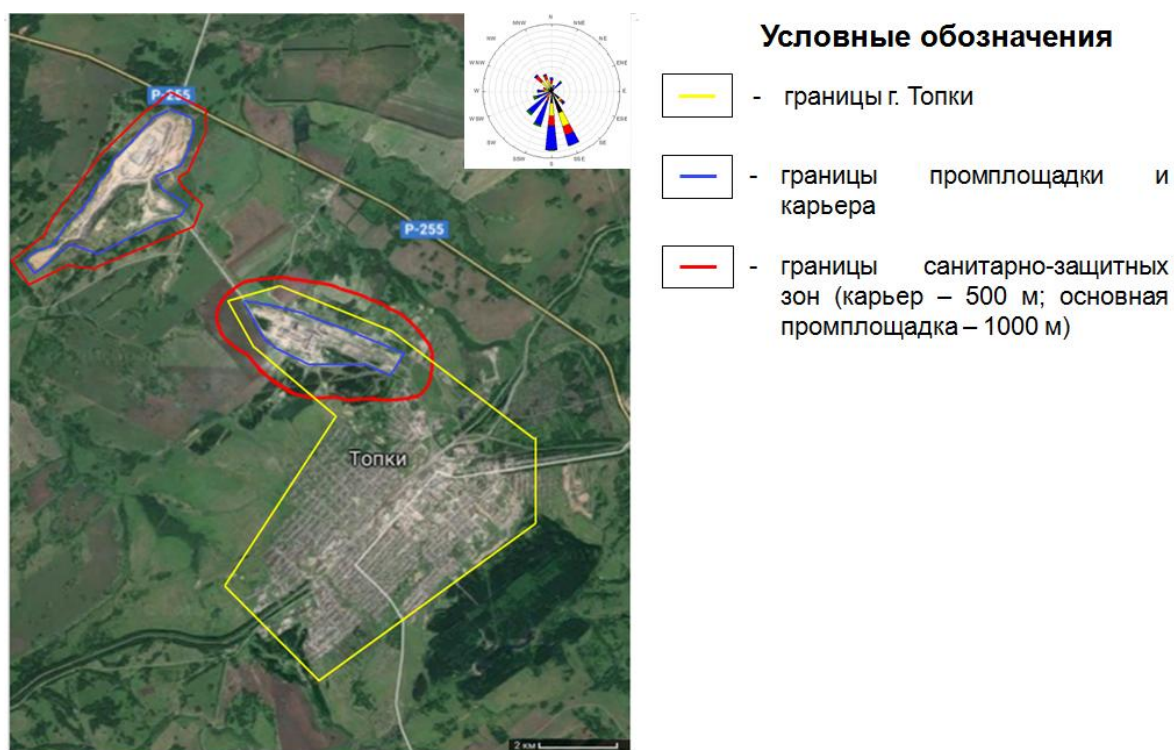


Рисунок 2.2.1 – Карта-схема расположения основной промплощадки и карьера цементного завода г. Топки (google-карты с дополнениями автора)

На предприятии имеются организованные и неорганизованные источники выбросов загрязняющих веществ. Основными загрязняющими веществами, поступающими в атмосферный воздух, являются пыль неорганическая (SiO_2 20-70% и <20%), азота диоксид, азота оксид, углерод оксид, на долю которых приходится 25, 45, 19, 3 и 8 % от всех выбросов, соответственно. Согласно данным инженерно-экологических изысканий в 2011 г в почвенных образцах содержание тяжелых металлов (свинец, кадмий, медь, цинк, марганец, никель, кобальт, железо, хром, ртуть) не превышает ПДК. Исследования ручья, куда происходит сброс сточных вод от завода, показали, что вода соответствует 2 классу и качественной характеристике – «слабо загрязненная». В целом, обзор открытых источников литературы показал, что не в полной мере уделяют внимание экологической оценке состояния компонентов природной среды на территории г. Топки и в районе расположения завода.

Искитимский цементный завод – крупное предприятие по производству цемента в Сибири. Годовая производственная мощность составляет 2,1 млн. тонн цемента и 1,8 млн. тонн клинкера. Технология производства ведется по мокрому способу, технологическое топливо – природный газ.

Завод функционирует на обособленной промышленной площадке, которая находится на левом берегу реки Бердь, в северо-восточной части Искитима. В состав производства завода входят такие подразделения, как цех «Сырьевой», цех «Обжиг», цех «Помол», цех «Погрузка». В качестве вспомогательных производств выделяют цех технического обслуживания, энергоцех, цех контрольно-измерительных приборов и автоматики (КИП и А), хозяйственный отдел, цех склады, цех автогараж, цех лаборатория, отдел технического контроля (ОТК), общезаводские службы (Программа ..., 2020).

Источником сырья для производства цемента является Чернореченское месторождение известняков и глинистых сланцев. Месторождение относится к позднедевонскому возрасту раннефранского возраста. Общие запасы оценены по категории C_2 не менее 300 млн.т. Запасы для изготовления цемента составляют на 01.01.2006 г. по категориям $A+B+C_1$ – 93,8 млн., C_2 – 0,7 млн. тонн. Сложено известняками пачинской свиты, залегающими в центральной части антиклинальной складки. На крыльях складки залегают глинистые сланцы. Чернореченское месторождение глинистых сланцев сложено глинистыми сланцами франского возраста пачинской свиты (Котельников и др., 2008).

Цементный завод является объектом I категории, оказывающем негативное воздействие на окружающую среду, и предприятием 1 класса опасности с размером санитарно-защитной зоны – 500 м из-за расположения в ее пределах 1237 жилых домов с общей численностью жителей 6888 человек (Щербатов и др., 2017) (рисунок 2.2.2).

На предприятии имеется более 100 действующих источников выбросов загрязняющих веществ, из них 50 организованных и 79 неорганизованных. Всего со

стороны завода в атмосферный воздух поступает около 50 загрязняющих веществ, с суммарным выбросом около 7500 тонн в год (Программа ..., 2020).

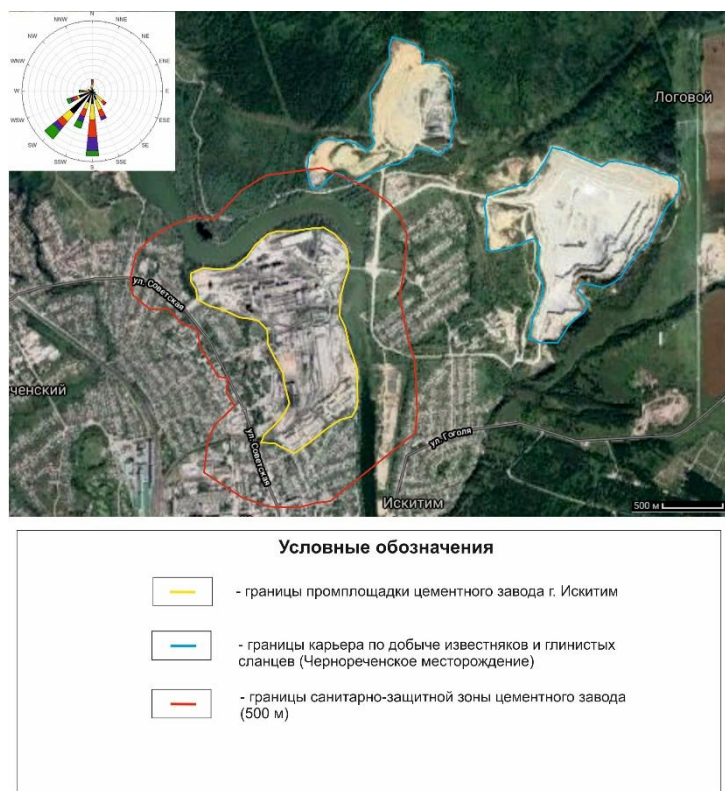


Рисунок 2.2.2 – Карта-схема расположения промплощадки и карьера цементного завода г. Искитим (google-карты с дополнениями автора)

Состав загрязняющих веществ представлен преимущественно пылью неорганической (SiO_2 20–70% и <20%), углерод оксидом, сера диоксидом, азота оксидом и азота диоксидом, доля которых от всех веществ составляет 16, 8, 4, 3, 4 и 39 %, соответственно. Для очистки отходящих газов на заводе установлены такие газоочистные установки, как электрофильтры, рукавные фильтры и циклон (Программа ..., 2020).

В 2018 году Искитим был включен в перечень городов страны с высоким уровнем загрязнения атмосферного воздуха, заняв седьмую позицию в списке, за счет высоких концентраций загрязняющих веществ относительно ПДК. Это было связано с метеорологическими условиями этого года. К 2019 году произошло снижение топливно-энергетической нагрузки за счет теплого зимнего сезона, что

привело к уменьшению выбросов загрязняющих веществ (Государственные доклады о состоянии и об охране окружающей среды РФ, 2018, 2019 гг.).

В районе расположения цементного завода новосибирскими учеными во главе с Рапутой В.Ф. периодически проводятся исследования загрязнения снегового покрова. Результаты показывают преимущественное распространение пыли от завода в северо-западном направлении от предприятия, что объясняется орографическими неоднородностями местности. Как отмечалось выше (раздел 1.2), максимум выпадений неорганической пыли на снеговой покров обнаружен в 450 м от основных источников выбросов завода, а в радиусе до 1 км от завода суммарное содержание неорганической пыли в снеговом покрове составляло 626; 2 км – 875; 3 и 4 км – 942 и 969 тонн, соответственно (Рапута и др., 2014; 2019; Щербатов и др., 2014; Леженин и др., 2015).

2.3 Характеристика сырьевых материалов, используемых в производстве на цементных заводах

Основными сырьевыми компонентами для производства цемента на заводах г. Топки и г. Искитим являются известняк и глина. Известняк – карбонатный компонент сырьевой смеси. В технологии производства цемента на заводах используется два вида известняка: известняк и известняк «чистый», для которого характерно минимальное содержание глинистых включений.

При производстве продукции на заводах используются как схожие, так и различные корректирующие добавки (таблица 2.3.1). Сырьевые материалы, применяемые на заводах, разделены на природные и техногенные добавки, карбонатный компонент согласно ГОСТ Р 56196-2014.

Глина является алюмосиликатным компонентом сырьевой смеси, которая содержит большое количество примесей в своем составе. Одна из разновидностей глины – охра, которая также добавляется в сырьевую смесь.

В сырьевую смесь вводятся еще другие корректирующие добавки как гранулированный доменный шлак, железосодержащие (песок, трифолин, гематит) и

кремнийсодержащие добавки (кварцит) (Производство ..., 2019). Песок представляет собой отход медеплавильного производства; трифолин – отход анилинокрасочного производства; гематит – отход производства ферросилиция. Флюоритовая руда добавляется для интенсификации процессов обжига сырьевой смеси, а для снижения расхода газа на обжиг клинкера применяют уголь или углеотходы (Штарк, 2008; Классен, 2012).

Таблица 2.3.1 – Перечень добавок, используемых для производства цемента на заводах г. Топки и г. Искитим

Тип добавки	Завод г. Топки	Завод г. Искитим
Природные	Глина, гематит, гипс, охра, флюоритовая руда	Глинистый сланец, гипс, флюоритовая руда, кварцит
Техногенные	Шлак медеплавильного производства, шлак доменный, трифолин, углеотходы	Шлак доменный, пиритные огарки, электродный бой
Сырьевой карбонатный компонент	Известняк и известняк «чистый»	Известняк

Примечание: типы добавок разделены по ГОСТ Р 56196-2014

Использование техногенных материалов в качестве добавок для производства цемента обусловлено близким по химическому составу к используемым в цементной промышленности природным компонентам, а также с целью экономии топлива.

Ко вторичным ресурсам способным заменить карбонатные и глинистые компоненты относятся доменные шлаки, шлаки цветной металлургии, нефелиновый шлам, золошлаковые отходы, отсеvy щебеночного и извескового производств. В качестве техногенных железосодержащих компонентов выступают шламы и пыли черной металлургии, огарки, железосодержащие хвосты, железорудные концентраты (Производство ..., 2019).

В результате обжига полученной сырьевой смеси при температурах 1400–1500°C получают клинкер. Итоговым продуктом является цемент – продукт совместного помола клинкера, доменного шлака и гипса. Основными элементами портландцементного клинкера являются Ca, Si, Al, Fe; второстепенными – Mg, Mn,

K, Na, P, Ba, Sr, Cl, S. Также в состав портландцементного клинкера входят микроэлементы: Cd, As, Co, Zn, Pb, Cr, V, Ti. Средний диапазон колебаний химического состава портландцементного клинкера для CaO – 60-69%; SiO_2 – 20-25%; Al_2O_3 – 4-7%; Fe_2O_3 – 0,2-0,5%; MgO – 0,5-5%; $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ – 0,5-1,5%; SO_3 – 0,1-1,3% (Классен, 2012).

2.4 Технологическая схема производства цемента по «мокрому» способу

Схема производства цемента по «мокрому» способу представлена на рисунке 2.4.1.



Рисунок 2.4.1 – Схема производства цемента по «мокрому» способу (Штарк, 2008)

Производство цемента по технологии «мокрого» способа включает два этапа:

- первый – получение клинкера;
- второй – доведение клинкера до порошкообразного состояния к нему гипса и других добавок.

Добыча сырьевых материалов – известняка и глины на карьерах рассматриваемых заводов осуществляется открытым способом с помощью буровзрывных работ. Известняк и глина поступают с целью дробления в виде кусков различного размера. Переработка сырья происходит в несколько стадий дробления специальным оборудованием – молотковыми и щековыми дробилками. Самосвалами сырьевые материалы доставляют к сырьевому цеху. С самосвалов сырье ссыпается в приемный бункер и подается в мельницу, где измельчается с добавлением воды.

Для получения клинкера известняк и глина берутся в соотношении 3:1, на 1 часть глины должно приходиться 3 части известняка. В результате измельчения известняка и глины с водой получают шлам, который перекачивают в шламбассейны. В горизонтальном шламбассейне шлам перемешивают для получения однородной смеси.

Следующим шагом является обжиг шлама во вращающихся печах для обжига клинкера. Обжиг сырьевой смеси производится под действием высоких температур (1400 – 1450°C, в месте горения топлива может достигать 1800°C) сырьевой шлам претерпевает различные физико-химические превращения, в результате обжига получают клинкер.

Далее клинкера поступает в холодильники для снижения его температуры до 100 – 200°C. Охлажденный клинкер подается в склад клинкера, откуда вместе с гипсом и другими добавками поступают в мельницу в определенных пропорциях.

В результате помола получают тонкозернистый порошок – цемент. Готовый цемент подается в цементные силоса и отгружается потребителям (Штарк, 2008; Классен, 2012).

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

Заводы являются объектами I категории, оказывающими значительное негативное воздействие на окружающую среду в районах их размещения. Состав

загрязняющих веществ, поступающих в атмосферный воздух от цементных заводов, представлен преимущественно пылью неорганической.

По официальным данным в 2018 году г. Искитим вошел в список городов с самым высоким уровнем загрязнения атмосферного воздуха в стране, а также в окрестностях цементного завода города новосибирскими учеными постоянно фиксируется высокий уровень пылевого загрязнения снегового покрова. При этом, в г. Топки исследованию загрязнения компонентов окружающей среды уделяется мало внимания.

В соответствии с вышеизложенным, важной задачей является оценка эколого-геохимических условий в зонах влияния цементных заводов г. Топки и г. Искитим с использованием снегового покрова в качестве планшета-накопителя загрязняющих веществ.

3. МЕТОДИКА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1 Методика отбора и подготовки проб снегового покрова

Общая методика работ включала в себя отбор и подготовку проб снегового покрова в окрестностях цементных заводов г. Топки и г. Искитим. Отбор проб снегового покрова производился в период максимального влагозапаса, который соответствует концу февраля – началу марта в Сибири.

Отбор и подготовка проб снегового покрова выполнялись в соответствии с методическими рекомендациями (Назаров и др., 1976; 1978; Методические рекомендации ИМГРЭ..., 1982; 2006; Василенко и др., 1985; Геохимия..., 1990) и руководством по контролю загрязнения атмосферы (РД 52.04.186-89), а также на основе разработанной методической базы и опыта проведения снегогеохимических съемок сотрудниками отделения геологии ТПУ (Шатилов, 2001; Язиков, 2006; Рихванов и др., 2006; Таловская, 2008; 2022; Филимоненко, 2015; Шахова, 2018).

Все работы по отбору, подготовке и анализу проб снегового покрова выполнялись при личном участии автора. В конце февраля 2016 г. и в начале марта 2019 г. осуществлялся отбор проб снегового покрова в окрестностях цементного завода г. Топки и г. Искитим, соответственно (рисунок 3.1.1).

Точки отбора проб снегового покрова располагались по векторной сети наблюдения на расстоянии от 0,5 до 3 км от границ цементных заводов с учетом: 1) главенствующего направления ветра (юго-западное); 2) 10–40 средних высот труб организованных источников выброса по рекомендациям РД 52.04.186-89 «Руководство по контролю загрязнения атмосферы»; 3) методических рекомендаций ИМГРЭ (1982; 1990); 4) границ санитарно-защитных зон по СанПиН 2.2.1/2.1.1.1200-03 «Санитарно-защитные зоны и санитарная классификация предприятий, сооружений и иных объектов» – 1000 м; 5) расположения других антропогенных источников в изучаемых районах; 6) ранее проведенных исследований на изучаемых территориях (Рапута и др., 2011; 2014; 2017; 2019); 7) опубликованных материалов по исследованию компонентов природной среды в районах расположения

предприятий строительной отрасли (Соромотин, 2008; Казакова, 2014; Исабекова, 2014; Пашкевич и Алексеенко, 2015; Турбина, 2016; Королев, 2017; Kholodov et al., 2018).



Рисунок 3.1.1 – Карта-схема отбора проб снегового покрова в окрестностях цементных заводов юга Западной Сибири: а – г. Топки; б – г. Искитим (google-карты с дополнениями автора)

Всего отобрана и подготовлена 31 проба снегового покрова при личном участии автора: 15 проб – в зоне влияния цементного завода г. Топки и 16 проб – завода г. Искитим.

Все пробы отбирали из шурфов на всю мощность снегового покрова, за исключением пятисантиметрового слоя над почвой, во избежание загрязнения проб литогенной составляющей во время формирования снегового покрова. При отборе проб рулеткой фиксировали длину, ширину, глубину шурфа, а также время (в сутках) от начала снегостава до дня отбора проб. Пробы снегового покрова

упаковывали в полиэтиленовые пакеты. Вес каждой пробы составлял не менее 15 кг, что позволяло получить при таянии до 15 л снеготалой воды. Общий вес проб снегового покрова составил более 450 кг.

Для подготовки проб снегового покрова использовали пластмассовые тазы, полиэтиленовую трубку, медицинскую грушу, предварительно взвешенные беззольные бумажные фильтры типа «синяя лента», пинцет, воронку, стеклянные банки. Процесс подготовки проб снегового покрова начинался с его таяния при комнатной температуре в пластмассовой таре до состояния снеготалой воды. Из талой воды удалялись крупные включения с помощью пинцета. Далее «верхняя часть» снеготалой воды декантировалась через полиэтиленовую трубочку, не касаясь дна и стенок тары. Для анализа на химический состав снеготалой воды отбиралось 1,5–2 л. Фильтрация оставшейся в таре снеготалой воды со взвешенными веществами осуществлялась через беззольный фильтр типа «синяя лента», который потом просушивался при комнатной температуре. Полученный нерастворимый осадок снега просеивался через сито с диаметром ячеек 1 мм для освобождения от посторонних примесей и затем взвешивался. Массой нерастворимого осадка снегового покрова в пробе являлась разница массы фильтра до и после фильтрования. Схема подготовки проб снегового покрова представлена на рисунке 3.1.2.

В результате отбора и подготовки проб снегового покрова основным объектом исследований является нерастворимый осадок снегового покрова, который формируется атмосферными примесями, осевшими из воздуха в снеговой покров, в зонах влияния цементных заводов г. Топки и г. Искитим.

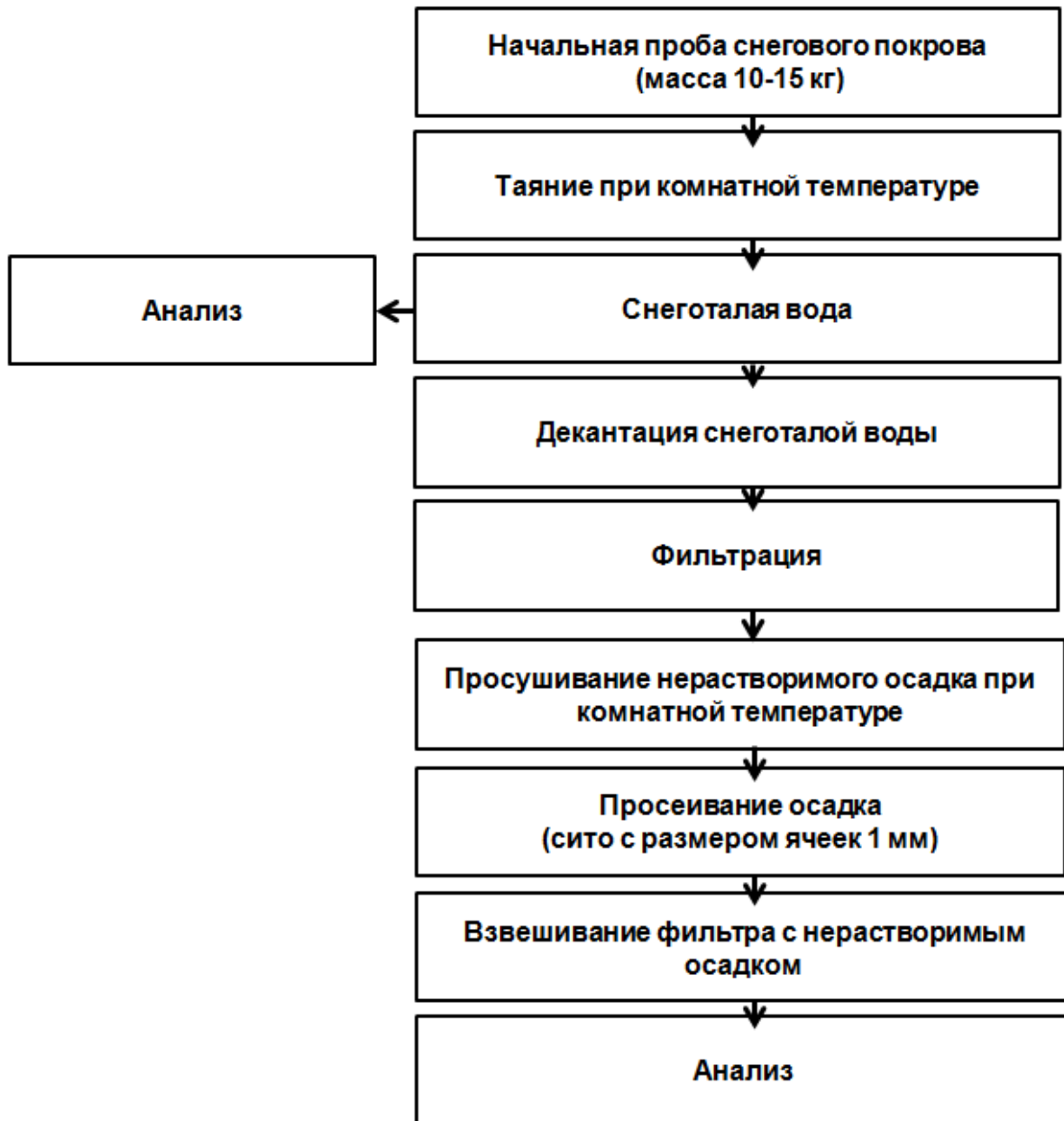


Рисунок 3.1.2 – Схема подготовки и изучения проб снегового покрова

В рамках работы выполнялось также изучение сырьевых компонентов, природных и технологических добавок, используемых при производстве цемента на заводах г. Топки и г. Искитим, а также пыли с электрофильтров заводов (промышленная пыль), предоставленные автору для сравнительного анализа с составом нерастворимого осадка снега (таблица 2.3.1, глава 2.3).

3.2 Аналитические методы исследования состава проб

Пробы нерастворимого осадка снегового покрова и сырьевых материалов, применяемые на цементных заводах, пыли с электрофильтров изучены с помощью комплекса современных высокочувствительных методов анализа в аккредитованных лабораториях Международного инновационного научно-образовательного центра «Урановая геология» (МИНОЦ «Урановая геология») на базе отделения геологии ИШПР ТПУ и химико-аналитического центра «Плазма» (г. Томск). Методы исследования и количество исследованных проб представлены в таблице 3.2.1. Аналитические исследования проб проводились по аттестованным методикам с использованием стандартных образцов сравнения.

I. МИНОЦ «Урановая геология» на базе отделения геологии ИШПР ТПУ.

1. Инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА).

Метод ИНАА реализуется в аккредитованной ядерно-геохимической лаборатории (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.511901 и № РОСС RU.0001.518623) на базе исследовательского ядерного реактора ИРТ-Т Томского политехнического университета (аналитики: А.Ф. Судыко и Л.В. Богутская) по аттестованным методикам (НСАМ 510-ЯФ, 2016). Инструментальный нейтронно-активационный анализ позволяет определить концентрации 28 химических элементов (Ca, Na, Fe, As, Zn, Nd, Cr, Co, Sb, Br, Ba, Rb, Cs, Sr, Hf, Ta, Sc, Tb, Sm, Eu, La, Ce, Yb, Lu, U, Th, Au, Ag).

Метод ИНАА успешно применяется для анализа компонентов природной среды, включая нерастворимый осадок снегового покрова (Шатилов, 2001; Язиков, 2006; Рихванов и др., 2006; Филимоненко, 2015; Судыко, 2016; Таловская, 2022).

Подготовка проб для анализа включает в себя упаковку материалов в заранее взвешенные пакетики из алюминиевой фольги, предварительно обработанной спиртом. Шифр пробы наносится на пакетик гелиевой ручкой, определяется вес пробы (средняя масса навески – 100 мг).

Пробы облучают в ядерном реакторе потоком тепловых нейтронов (плотность – $2 \cdot 10^{13}$ нейтр/(см²·с)) и в последствии измеряют наведенную активность на гамма спектрометре с полупроводниковыми детекторами. Продолжительность облучения проб от 10 до 20 часов. В качестве стандартного образца для контроля использовался стандартный образец (ГСО 7126-94) состава байкальского ила (БИЛ-1). Пределы обнаружения химических элементов в компонентах природной среды методом ИНАА приведены в таблице 3.2.2.

Всего методом ИНАА изучено 84 пробы, из которых 29 валовых проб нерастворимого осадка снегового покрова и 31 проба нерастворимого осадка разных гранулометрических фракций, 24 пробы сырьевых компонентов, цемента и промышленной пыли.

2. Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААСМ).

Атомно-абсорбционная спектрометрия проводилась в учебной лаборатории микроэлементного анализа (консультанты: к.х.н., доцент Н.А. Осипова; к.г.-м.н. старший преподаватель Е.А. Филимоненко).

Содержания ртути в пробах определены на атомно-абсорбционном спектрометре «РА-915+» (Люмэкс, Россия) с пиролитической приставкой ПИРО-915. Обработка результатов измерений производилась с использованием пакета программ RA915P в соответствии с аттестованными методиками (ПНД Ф 16.1:2.23-2000; М 03-05-2005).

Диапазон измерений данного метода для массовой доли общей ртути в пробах составляет от 1 до 10000 мкг/кг. Для каждой пробы было проанализировано по 2 навески, результирующей величиной являлось среднеарифметическое двух измерений. Предел обнаружения ртути в нерастворимом осадке снегового покрова составляет 0,005 мг/кг.

Таблица 3.2.1 – Методы исследования проб снегового покрова из окрестностей цементных заводов г. Топки и г. Искитим, сырьевых материалов и пыли, уловленной электрофильтрами

Аналитический центр, организация	Метод исследования (компонент)	Количество проб			Итого проб по методу исследования
		Нерастворимый осадок снегового покрова	Сырьевые материалы и пыль	Снеготалая вода	
Международный инновационный научно- образовательный центр «Урановая геология», Национальный исследовательский Томский политехнический университет (г. Томск)	Инструментальный нейтронно- активационный анализ (28 х.э.)	60	24	-	84
	Электронная сканирующая микроскопия (микрочастицы)	7	1	-	8 (154 частицы)
	Рентгенофазовый анализ (минеральный состав)	14	1	-	15
	Атомно-абсорбционная спектрометрия (Hg)	22	24	-	46
	Ситовой анализ (гранулометрические фракции)	10	-	-	10
Химико-аналитический центр «Плазма» (г. Томск)	Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (от Li до U)	21	1	17	39
	Ионная хроматография (SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-})	-	-	9	9
	Титриметрия (CO_3 , HCO_3^- , ок. перм.)	-	-	9	
	Потенциометрия (pH)	-	-	9	

Таблица 3.2.2 – Пределы обнаружения содержания химических элементов в различных компонентах природной среды методом ИНАА (Рихванов и др., 2006)

Элемент	Предел обнаружения, мг/кг	Элемент	Предел обнаружения, мг/кг
Na	20	Ta	0,05
Ca	300	Sc	0,02
Fe	100	Tb	0,05
As	1	Sm	0,01
Co	0,1	Eu	0,01
Cr	0,2	La	0,03
Sb	0,2	Ce	0,05
Ba	8	Yb	0,1
Br	0,3	Lu	0,01
Rb	0,6	U	0,1
Cs	0,3	Th	0,2
Sr	7	Au	0,01
Hf	0,01	Ag	0,5

3. Сканирующая электронная микроскопия.

Изучение микрочастиц в нерастворимом осадке снегового покрова производилось на электронном сканирующем микроскопе S3400N фирмы Hitachi (Япония) с энергодисперсионной приставкой Bruker XFlash 4010 (Германия) (консультанты: к.г.-м.н., старший преподаватель Ильенок С.С., ассистент Зайченко А.П.) в лаборатории электронно-оптической диагностики.

Подготовка проб к анализу заключалась в нанесении частиц на углеродный скотч размером 25 мм², и в дальнейшем помещении образца в вакуумную камеру микроскопа. Разрешающая способность микроскопа составляет 3 нм, что позволяет получать изображения высокого качества. Всего исследовано 8 проб нерастворимого осадка и промышленной пыли, в которых сумма изученных отдельных частиц составила 154 шт., имеющих отдельное изображение и свой энергодисперсионный спектр. Полуколичественном элементный анализ каждой частицы (масс.%) выполнялся с помощью ПО «EDAX Esprit», в котором ошибка определения

составляет 10–15 %. Определяли также частоту встречаемости каждого типа микрочастицы (%) как долю от всех микрочастиц, исследованных в пробе.

4. *Рентгенофазовый анализ.*

Минеральный состав нерастворимого осадка снегового покрова и промышленной пыли изучен рентгенофазовым анализом на порошковом дифрактометре Bruker D2 Phaser (консультант: к.г.-м.н., доцент Соктоев Б.Р.) в лаборатории электронно-оптической диагностики.

Подготовка проб для изучения включала в себя истирание материалов в агатовой ступке до состояния пудры, потом помещение измельченной пробы в полимерную кювету. Затем кювету отправляли в дифрактометр и снимали кристаллические фазы до 1 часа.

Полученные результаты интерпретировали с помощью программного обеспечения Diffract.eva и базы дифрактограмм минералов PDF2. Определение количественного состава кристаллических фаз в образцах осуществлялось в программном комплексе TOPAS. Предел обнаружения минералов данным методом достигает 1 %.

Всего изучено 14 проб нерастворимого осадка снегового покрова и проба промышленной пыли.

5. *Ситовой анализ.*

Ситовой анализ применялся для разделения проб нерастворимого осадка снегового покрова на гранулометрические фракции путем их просеивания через набор стандартных сит с размерами ячеек 0,5; 0,25; 0,125; 0,1; 0,04; 0,02 мм. Для ситового анализа выбраны пробы по вектору основного переноса загрязняющих веществ от цементных заводов. Масса навески для каждой пробы составляла 2 г. Сита устанавливают сверху вниз по мере уменьшения размера ячеек. Пробу засыпали на верхнее сито, и весь набор сит встряхивали в течение 10–30 мин. Остаток на каждом сите взвешивается с точностью до 0,01 г на электронных весах. Принимая сумму масс всех классов за 100 %, определяли выход каждого класса крупности делением массы его на общую массу навески. Всего для 10 проб выполнено

разделение на гранулометрические фракции, в которых затем определяли содержание элементов методом ИНАА.

II. Химико-аналитический центр «Плазма» (г. Томск) (аттестат аккредитации № RA.RU.516895).

Метод масс спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС).

Метод ИСП-МС позволил определить содержание до 64 химических элементов в навеске твердофазной пробы от 50 до 100 мг и снеготалой воде на масс-спектрометре Elan (DRC-E № W1520501) фирмы «PerkinElmer Instruments LLS» (США). Определение элементного состава проб снеготалой воды выполнялось по ГОСТ Р 56219–2014.

Всего методом ИСП-МС была изучена 21 проба нерастворимого осадка, проба промышленной пыли и 17 проб снеготалой воды (директор: Федюнина Н.В.; аналитик: Ивлева Л.М.).

Сходимость содержаний химических элементов в пробах нерастворимого осадка снегового покрова по результатам методов ИНАА и ИСП-МС является удовлетворительной (рисунок 3.2.1).

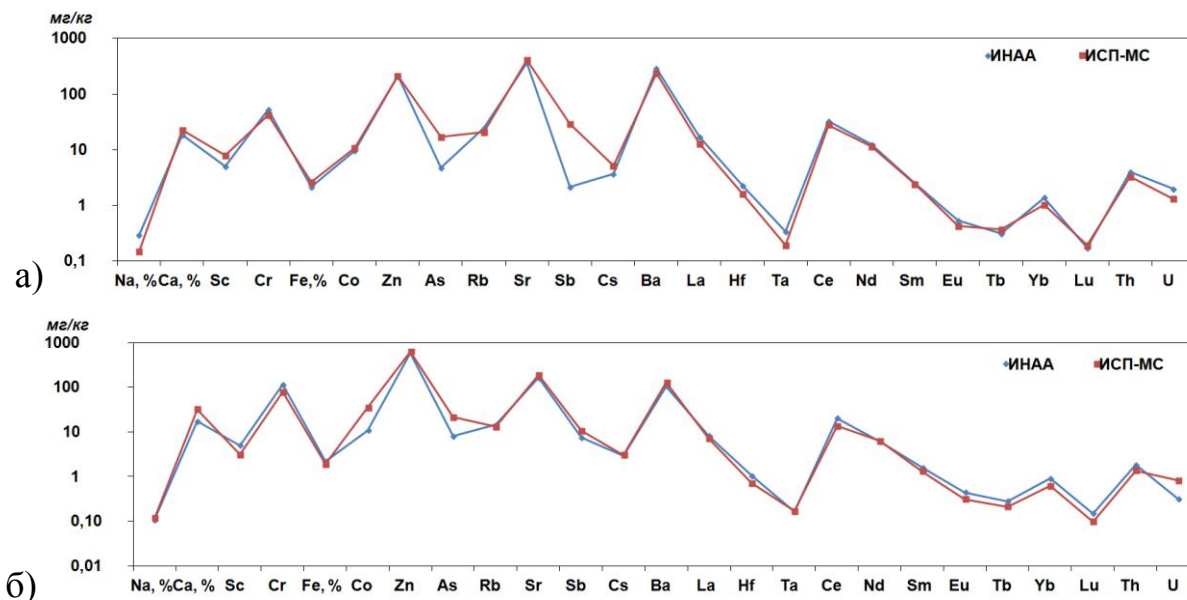


Рисунок 3.2.1 – Сходимость содержаний химических элементов по результатам ИНАА и ИСП-МС в нерастворимом осадке снегового покрова: а – цементный завод г. Топки; б – цементный завод г. Искитим

В полученных результатах имеются незначительные различия в содержаниях As и Sb. Содержания шести элементов были ниже предела их обнаружения, поэтому в дальнейшей обработке они не учитывались.

Всего 9 проб снеготалой воды изучены методом ионной хроматографии на определение SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , потенциометрии для измерения pH, титрометрии на CO_3 , HCO_3^- , ок. перм. Общая жесткость снеготалой воды определена расчетным методом.

3.3 Методы обработки материалов исследований

Обработка аналитических данных нерастворимого осадка и снеготалой воды заключалась в расчете эколого-геохимических показателей, проведения статистического метода анализа с помощью программы «Statistica 8.0». Построение карта-схем проводили с помощью ПО «Surfer» методом Natural Neighbor, и ПО «CorelDraw».

Расчет эколого-геохимических показателей выполнялся в соответствии с методическими рекомендациями ИМГРЭ (Методические ..., 1982; Геохимия ..., 1990) и опубликованной литературой (Шатилов, 2001; Языков, 2006, Таловская, 2008; 2022; Касимов и др., 2012; 2016; Филимоненко, 2015).

Производится расчёт пылевой нагрузки в каждой точке по формуле 3.3.1:

$$P_n = P_0 / (S \times t) \quad (3.3.1)$$

где: P_n – величина пылевой нагрузки, мг/(м²·сут.) или кг/(км²·сут.);

P_0 – вес нерастворимого осадка, мг (кг);

S – площадь снегового шурфа, м² (км²);

t – количество суток от начала снегостава до дня отбора проб.

Полученные значения пылевой нагрузки сопоставляли с общепринятыми градациями (Методические ..., 1982; Геохимия ..., 1990; Касимов и др., 2012) и градацией относительно фона для юга Западной Сибири (Таловская, 2022) для установления уровней загрязнения территории (таблица 3.3.1).

Таблица 3.3.1 – Градации уровней загрязнения территории по пылевой нагрузке, мг/(м²·сут.)

Рекомендации ИМГРЭ*	Относительно фона**	Рекомендации Н.С. Касимова***	Уровень загрязнения
< 250	20–60	< 200	низкий
251–450	60–240	200–300	средний
451–850	240–600	300–500	высокий
> 851	> 600	500–800	очень высокий
н.д.	н.д.	> 800	максимальный

Примечание: * – Методические ..., 1982; Геохимия ..., 1990; ** – Таловская, 2022; *** – Касимов и др., 2012

По данным элементного состава нерастворимого осадка снегового покрова рассчитывался коэффициент концентрации для химических элементов по формуле 3.3.2:

$$K_c = C/C_{\phi} \quad (3.3.2)$$

где: K_c – коэффициент концентрации, ед.;

C – содержание элемента в пробе, мг/кг;

C_{ϕ} – фоновое содержание элемента, мг/кг.

В качестве фона использовались уровни накопления химических элементов в нерастворимом осадке снега с фоновых территорий для юга Западной Сибири, полученные методом ИНАА (Шатилов, 2001; Язиков, 2006; Таловская, 2022), ИСП-МС и ААСМ (Филимоненко, 2015; Таловская, 2022) (таблицы 3.3.2 и 3.3.3).

По полученным значениям K_c строятся геохимические ряды ассоциаций с наибольшими значениями коэффициентов концентрации в порядке их убывания.

Таблица 3.3.2 – Фоновые содержания химических элементов в нерастворимом осадке снегового покрова (по данным ИСП-МС), мг/кг

Элемент	Содержание	Элемент	Содержание	Элемент	Содержание
Li	13,0	Ge	0,7	Nd	12,9
Be	1,2	As	8,6	Sm	2,5
Na	0,4	Se	5,8	Eu	0,5

Окончание таблицы 3.3.2

Mg	0,3	Rb	28,2	Gd	2,5
Al	2,4	Sr	126	Tb	0,4
Si	9,7	Y	10,2	Dy	2,0
P	0,1	Zr	74,5	Ho	0,4
K	0,6	Nb	7,1	Er	1,1
Ca	0,7	Mo	1,5	Tm	0,2
Ti	0,2	Ag	2,0	Yb	1,0
V	20,2	Cd	0,6	Lu	0,2
Cr	46,7	In	0,1	Hf	1,5
Mn	236	Sn	19,4	Ta	0,5
Fe	1,5	Sb	4,2	W	2,5
Co	6,2	Cs	1,8	Tl	0,2
Ni	9,5	Ba	305	Pb	87,6
Cu	92,2	La	15,3	Bi	0,7
Zn	133	Ce	30,7	Th	3,9
Ga	9,2	Pr	3,3	U	1,4

Примечание: Na, Mg, Al Si, P K, Ca, Ti, Fe в %; данные: Филимоненко, 2015; Таловская, 2022

Таблица 3.3.3 – Фоновые содержания химических элементов в нерастворимом осадке снегового покрова (по данным ИНАА и ААСМ), мг/кг

Элемент	Содержание	Элемент	Содержание	Элемент	Содержание
Na	0,2	Sr	100	Nd	14,9
Ca	0,8	Sc	7,1	Ta	0,2
Fe	1,9	Br	2,9	Sm	0,6
Hg	0,08	Rb	55,0	Eu	1,1
Zn	139	Cs	3,5	Tb	0,06
Sb	2,3	La	2,8	Yb	0,2
Co	10,3	Hf	2,2	Lu	0,2
Cr	110	Au	0,20	Th	2,9
Ba	100	Ce	10,3	U	0,2

Примечание: Na, Ca, Fe в %; данные: Шатилов, 2001; Язиков, 2006; Филимоненко, 2015; Таловская, 2022; Hg –ААСМ

Уровень загрязнения территорий оценивали по суммарному показателю загрязнения (Z_c), который определяется по формуле 3.3.3:

$$Z_c = \sum K_c - (n - 1) \quad (3.3.3)$$

где: n – число химических элементов с $K_c > 1,5$.

Для показателя Z_c используется градация для оценки уровня загрязнения комплексом химических элементов, содержащихся в нерастворимом осадке снегового покрова (таблица 3.3.4).

Таблица 3.3.4 – Градации уровней загрязнения территории по величине суммарного показателя загрязнения (Z_c)

Z_c	Уровень загрязнения
< 32	низкий
32–64	средний
64–128	высокий
> 128	очень высокий

Примечание: * – Методические ..., 1982; 1990, Геохимия..., 1990

Для определения взаимосвязей содержания химических элементов в нерастворимом осадке и снеготалой воде рассчитаны следующие эколого-геохимические показатели:

- коэффициенты подвижности ($K_{\text{подв}}$) химических элементов в системе «нерастворимый осадок – снеготалая вода» рассчитывались по формуле 3.3.4 (Перельман, 1965):

$$K_{\text{подв}} = C_{\text{иж.ф}} \times 100 / (M \times C_{\text{ипыль}} \%), \quad (3.3.4)$$

где: M – минерализация снеготалой воды, мг/л;

$C_{\text{иж.ф}}$ – массовая доля химического элемента в составе снеготалой воды, %;

$C_{\text{ипыль}}\%$ – массовая доля химического элемента в нерастворимом осадке снега, %.

- процентная (%) доля содержания химического элемента, приходящаяся на нерастворимую составляющую снега ($D_{\text{т}}$), рассчитывалась по формуле 3.3.5 для определения баланса между нахождением химических элементов в составе нерастворимого осадка и снеготалой воде (Маркова, 2003; Филимоненко, 2015):

$$D_{\text{т}} = (P_{\text{ит}} \times 100) / P_{\text{иснег}}, \quad (3.3.5)$$

где: $P_{\text{ит}}$ – масса химического элемента в составе нерастворимого осадка снега, мг,

$P_{\text{иснег}}$ – масса химического элемента в составе снеговой пробы в целом, мг, рассчитываемая по формуле 3.3.6:

$$P_{\text{иснег}} = P_{\text{ит}} + P_{\text{иж.ф.}} \quad (3.3.6)$$

где: $P_{i \text{ ж.ф.}}$ – масса химического элемента в составе снеготалой воды, мг, рассчитываемая по формуле 3.3.7:

$$P_{i \text{ г.}} = (C_{\text{мг/кг}} \times P) / 1000 \quad (3.3.7)$$

где: $C_{\text{мг/кг}}$ – концентрация химического элемента в твердой фазе снега, мг/кг,

P – масса пыли в пробе снега, г, рассчитываемая по формуле 3.3.8:

$$P = C_{i \text{ ж.ф.}} \times V, \quad (3.3.8)$$

где: $C_{i \text{ ж.ф.}}$ – концентрация химического элемента в снеготалой воде, мг/дм³;

V – объем снеготалой воды, полученный после таяния снеговой пробы, дм³.

- процентная доля содержания химического элемента, приходящаяся на снеготалую воду ($D_{\text{ж.ф.}}$), рассчитывалась по формуле 3.3.9:

$$D_{\text{ж.ф.}} = 100 - D_{\text{г.}}, \quad (3.3.9)$$

По результатам разделения на гранулометрические фракции проб нерастворимого осадка снегового покрова доли химических элементов в этих фракциях были рассчитаны согласно формуле 3.3.10 (Касимов, 2016):

$$D_i = [(C_i \times P_i) / (100 \cdot C_{\text{пыль}})] \cdot 100\%, \quad (3.3.10)$$

где: D_i – доля элемента в i -ой фракции, %;

C_i – концентрация элемента в i -ой фракции, мг/кг фракции;

P_i – доля i -ой фракции в пыли, %;

$C_{\text{пыль}}$ – концентрация элемента в пыли в целом, мг/кг.

Для оценки степени обогащения гранулометрических фракций нерастворимого осадка снегового покрова химическими элементами рассчитывались коэффициенты обогащения (K_e) по формуле 3.3.11 (Касимов и др., 2016):

$$K_O = (C / C_{\text{норм}})_{\text{проба}} / (C / C_{\text{норм}})_{\text{земн. кора}}, \quad (3.3.11)$$

где: C и $C_{\text{норм}}$ – содержание интересующего и нормирующего элементов в пробе и в земной коре, соответственно, мг/кг. В качестве нормирующего элемента для расчета K_e принят Sc , т.к. имеет низкие показатели

технофильности. Кларки земной коры соответствовали рекомендациями для анализа данных эколого-геохимических исследований Н.С. Касимова (Касимов и др., 2015), включая кларки земной поры по Н.А. Григорьеву (2003 г.).

По содержанию химических элементов в нерастворимом осадке снега относительно кларка земной коры элементы разделяются на сильно концентрирующиеся (> 10), концентрирующиеся ($1,5 - 10$) и рассеивающиеся ($< 1,5$) (Касимов и др., 2016).

Статистическая обработка данных по пылевой нагрузке и содержанию химических элементов в нерастворимом осадке снегового покрова выполнялась в соответствии с опубликованными рекомендациями по статистической обработке эколого-геохимических измерений (Михальчук, Язиков, 2015).

Проводилась оценка таких статистических параметров как среднеарифметическое, среднегеометрическое, медиана, мода, минимум, максимум, стандартное отклонение, коэффициент вариации, стандартная ошибка среднего, асимметрия, стандартная ошибка асимметрии, эксцесс, стандартная ошибка эксцесса. В данной работе в качестве средних значений по пылевой нагрузке и содержания химических элементов в пробах используются среднеарифметические значения, которые дают несмещенную и состоятельную оценку математического ожидания значений в выборках, как при нормальном, так и при логнормальном распределении (Шестаков, 1988; Шатилов, 2001).

Выборки аналитических данных проверяли на принадлежность распределения нормальному закону с помощью статистических критериев: параметрический критерий Стьюдента для определения нормальной модели распределения, непараметрические критерии Колмогорова-Смирнова, Лилиефорса и U-критерия Манна-Уитни в случае отклонения распределения от нормального закона. Для уточнения принадлежности распределения нормальному закону также применялись оценки асимметрии и эксцесса:

соблюдение неравенств отношений асимметрии и эксцесса к их стандартным ошибкам $E/\delta E \leq 3$ и $A/\delta A \leq 3$.

Для выявления ассоциаций химических элементов в нерастворимом осадке снегового покрова и установление геохимических связей между нерастворимым осадком и сырьевыми материалами, применяемыми при производстве цемента, определяли коэффициенты корреляции Пирсона или Спирмена. Кроме того, использовали факторный метод анализа данных по элементному составу проб.

Определение статистически достоверных отличий пылевой нагрузки и содержания химических элементов в нерастворимом осадке снегового покрова двух выборок для зон влияния изучаемых заводов осуществлялось с помощью критериев Стьюдента, Колмогорова-Смирнова и U-критерия Манна-Уитни.

Оценка степени значимости отличия от нормального закона распределения, различий пылевой нагрузки, содержаний элементов в двух выборках выполнялась по градации уровней значимости (p): $p \geq 0,1$ – незначимые; $0,1 > p \geq 0,05$ – слабозначимые; $0,05 > p \geq 0,01$ – значимые; $0,01 > p \geq 0,001$ – сильнозначимые; $p < 0,001$ – высокозначимые различия.

Сила корреляционных взаимосвязей в выборках оценивалась по значениям коэффициентов корреляции (r) в соответствии с принятыми шкалами, оценки Харрингтона в соответствии с которой, значения r менее 0,2 являются признаком очень слабой взаимосвязи; значения в границах 0,2-0,37 – признак слабой связи; значения от 0,37 до 0,63 характеризуют среднюю взаимосвязь, а от 0,63 до 0,8 и от 0,8 до 1 – соответствуют высокой и очень высокой корреляционной связи (Адлер, 1976).

Таким образом, приведена методика отбора, подготовки и анализа 55 проб снегового покрова, сырьевых материалов, применяемых для производства цемента, и пыли с электрофильтров заводов, на основе нормативно-методических документов и опубликованных работ. Основным объектом для исследования являлся нерастворимый осадок снегового

покрова. Анализ химического и минерально-вещественного состава проб выполнялся в аккредитованных лабораториях с использованием современных высокочувствительных методов анализа по аттестованным методикам (инструментальный нейтронно-активационный анализ, атомно-абсорбционная спектрометрия, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, сканирующая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, ситовой анализ). Химический состав отдельных проб снеготалой воды выполнен с помощью ионной хроматографии, титрометрии, потенциометрии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Представлена методика обработка эколого-геохимических данных в соответствии с методическими рекомендациями и опубликованной литературой, применением картографических и статистических методов анализа.

4. ПЫЛЕВАЯ НАГРУЗКА И ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕРАСТВОРИМОГО ОСАДКА СНЕГОВОГО ПОКРОВА В ЗОНАХ ВЛИЯНИЯ ЦЕМЕНТНЫХ ЗАВОДОВ

В районах размещения цементных заводов юга Западной Сибири значения пылевой нагрузки изменяются в широких диапазонах (рисунок 4.1) (Talovskaya, Volodina, 2019; Volodina et al., 2022; Таловская, 2022). Значения пылевой нагрузки в окрестностях завода г. Топки варьируются от 75 до 4600, при среднем – 644 $\text{мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут.})$. Диапазон пылевой нагрузки в окрестностях завода г. Искитим составляет 57–1050, при среднем 318 $\text{мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут.})$. Значения пылевой нагрузки превышают фон (7 $\text{мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут.})$) (Шатилов, 2001; Язиков, 2006) в десятки раз.

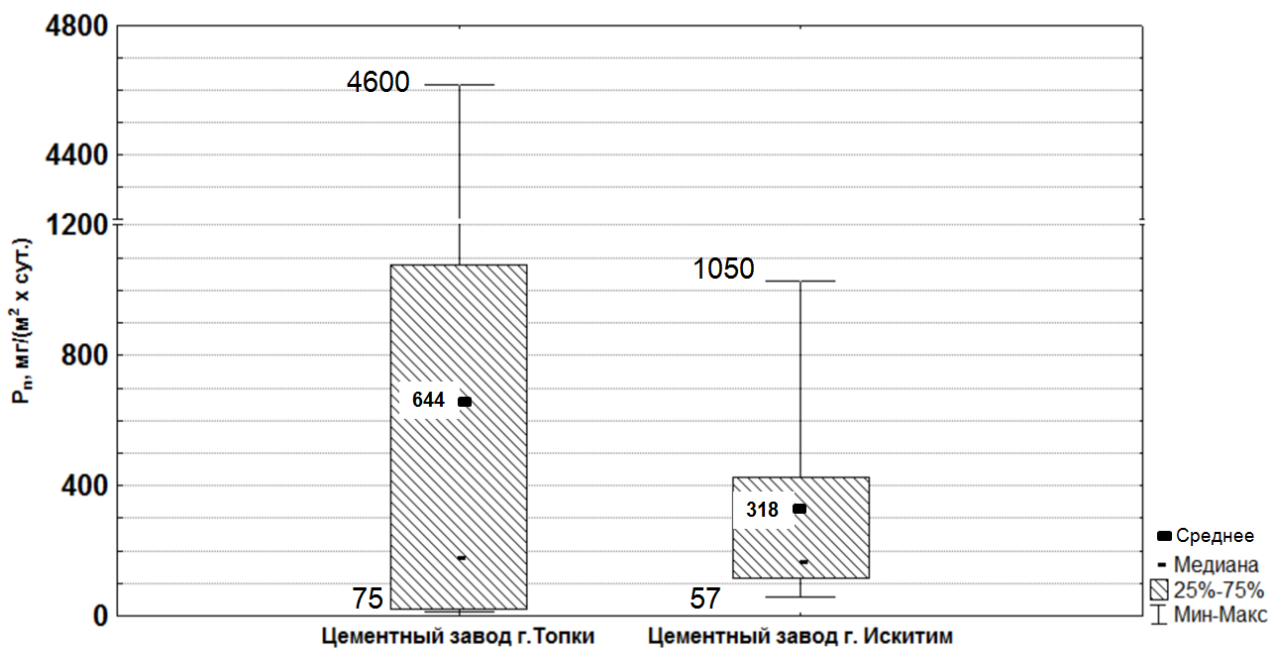


Рисунок 4.1 – Диаграмма размаха пылевой нагрузки в зонах влияния цементных заводов г. Топки и г. Искитим по данным снеговой съемки

Определено, что значения пылевой нагрузки в окрестностях цементного завода г. Топки статистически достоверно ($0,1 > p \geq 0,05$) в 2 раза выше значений нагрузки в районе расположения завода г. Искитим. Эти различия, вероятно, связаны с годовыми объемами производства цемента на рассматриваемых заводах (рисунок 4.2).

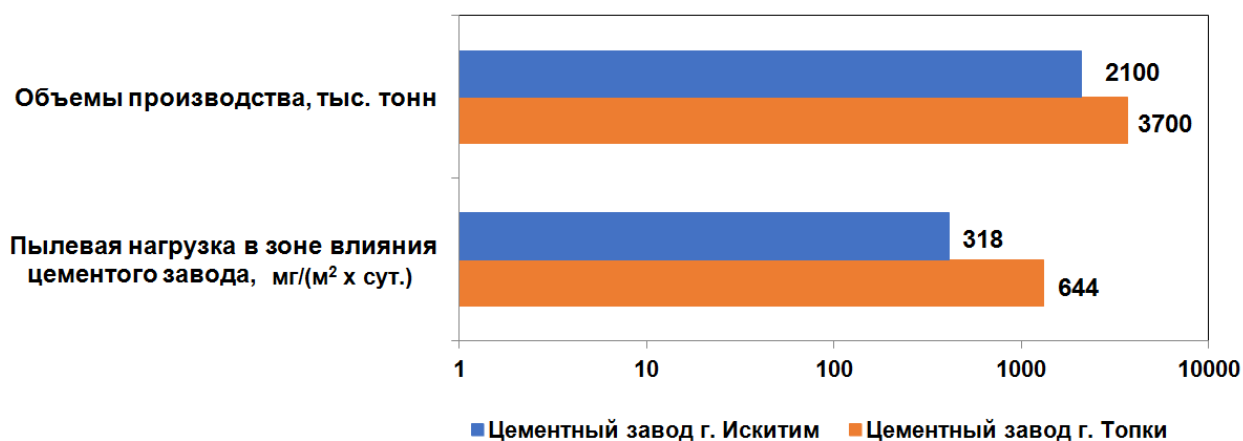
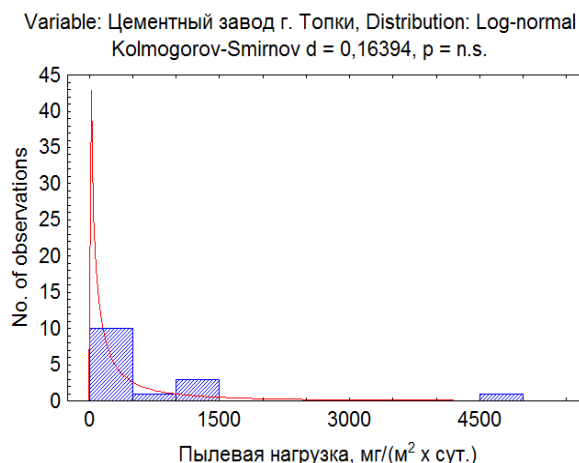
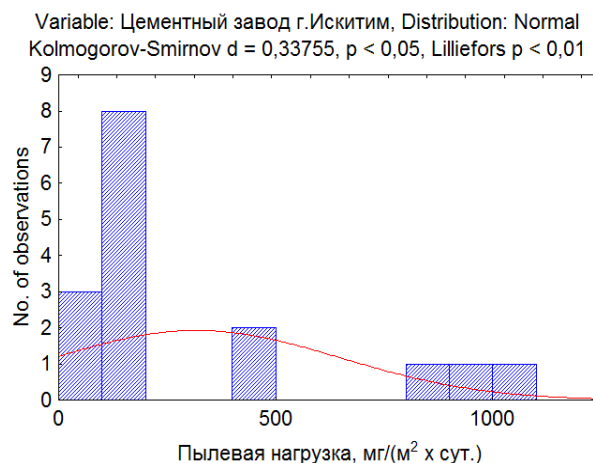


Рисунок 4.2 – Пылевая нагрузка в зонах влияния цементных заводов и объемы производства цемента (логарифмическая шкала, данные по объемам производства из открытых источников)

Значения пылевой нагрузки в районах расположения заводов г. Топки и г. Искитим характеризуются логнормальным и нормальным законами распределения, соответственно (рисунок 4.3, таблица 4.1). Для выборки проб из окрестностей двух цементных заводов значения пылевой нагрузки характеризуются положительной, правосторонней асимметрией и островершинным эксцессом. Результаты теста Колмогорова-Смирнова и Лиллиефорса показали незначимые ($p \geq 0,1$) и значимые ($p < 0,05$) отличия от кривой плотности нормального распределения в выборках пылевой нагрузки для заводов г. Искитим и г. Топки, соответственно. Результаты расчета отношений асимметрии и эксцесса к их стандартным ошибкам, $A/\delta A$ и $E/\delta E$, соответственно, также подтвердили установленные законы распределения пылевой нагрузки. Эти отношения для выборки проб из района расположения завода г. Топки составили больше 3 ед., а завода г. Искитим – меньше 3 ед. (таблица 4.1).



а)



б)

Рисунок 4.3 – Гистограммы распределения величин пылевой нагрузки в районах расположения цементных заводов г. Топки (а) и г. Искитим (б) с кривыми плотностей распределения

Таблица 4.1 – Статистические параметры пылевой нагрузки в районах расположения цементных заводов

Параметр	Цементный завод г. Топки	Цементный завод г. Искитим
n	15	16
m	644	318
$X_{\text{геом}}$	155	204
X_{med}	174	163
X_{mod}	полимод.	полимод.
Min	12	57
Max	4616	1028
S	1189	331
δm	307	83
V	185	104
A	3	1
δA	0,6	0,6
E	10	0,6
δE	1	1
$A/\delta A$	5,2	2,5
$E/\delta E$	8,9	0,5

Примечание: n – объем выборки (количество проб), m – среднее, $X_{\text{геом}}$ – среднее геометрическое; X_{med} – медиана, X_{mod} – мода, Min – минимум, Max – максимум, S – стандартное отклонение, δm – стандартная ошибка среднего, V – коэффициент вариации, A – асимметрия, δA – стандартная ошибка асимметрии, E – эксцесс, δE – стандартная ошибка эксцесса

По значениям коэффициентов вариации выборки по пылевой нагрузке в районах размещения заводов характеризуются неоднородным распределением ($V > 100$), что находит свое отражение в пространственном изменении значений пылевой нагрузки по мере удаления от заводов (таблица 4.2).

Установлена экспоненциальная зависимость уменьшения пылевой нагрузки в 3 и 6 раз в север-северо-западном направлении на расстоянии от 0,5 до 3 км по мере удаления от заводов г. Искитим и г. Топки, соответственно (рисунок 4.4).

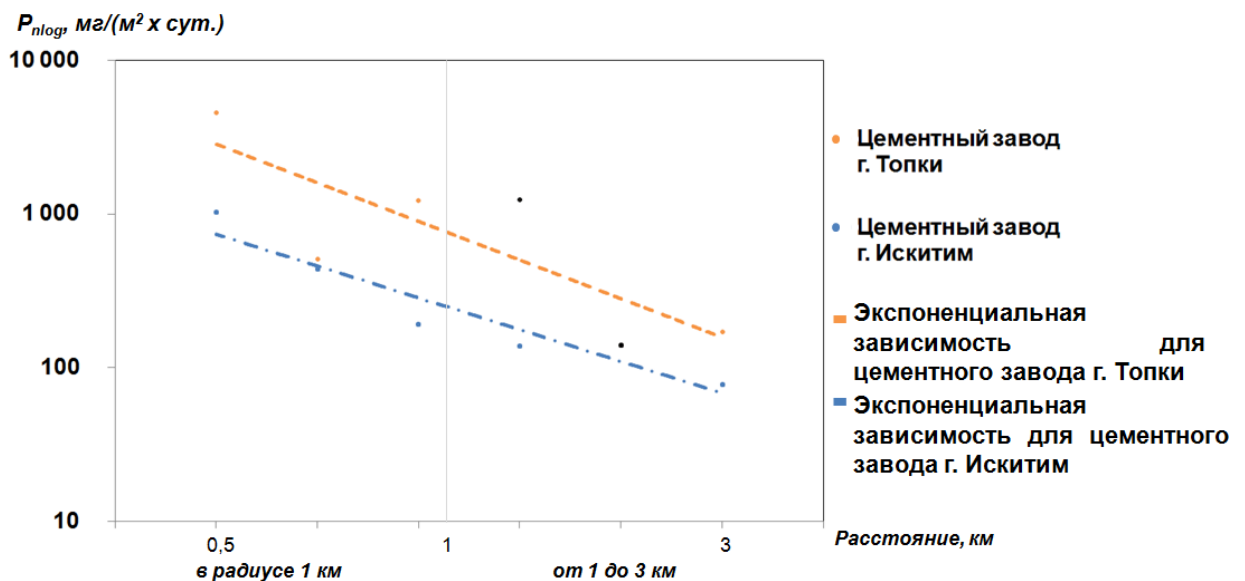


Рисунок 4.4. – Экспоненциальная зависимость снижения пылевой нагрузки в радиусе до 3 км от цементных заводов

Выделены две области с различным уровнем пылевой нагрузки: первая – в радиусе до 1 км; вторая – от 1 до 3 км, в соответствии с нормативными границами санитарно-защитных зон заводов (по СанПиН 2.2.1/2.1.1.1200-03) и литературными данными по дальности распределения концентраций твердых частиц в снеговом покрове в районах расположения предприятий по производству цемента (Рапуга и др., 2017, 2019; Турбина, 2016). Статистические характеристики значений пылевой нагрузки на расстоянии до 1 и 1–3 км от цементных заводов представлены в таблице 4.2.

По параметрическим и непараметрическим критериям установлены значимые различия ($0,05 > p \geq 0,01$) и слабо-значимые различия ($0,1 > p \geq 0,05$) уровней пылевой нагрузки на расстоянии до 1 и 1–3 км от заводов г. Топки и г. Искитим, соответственно.

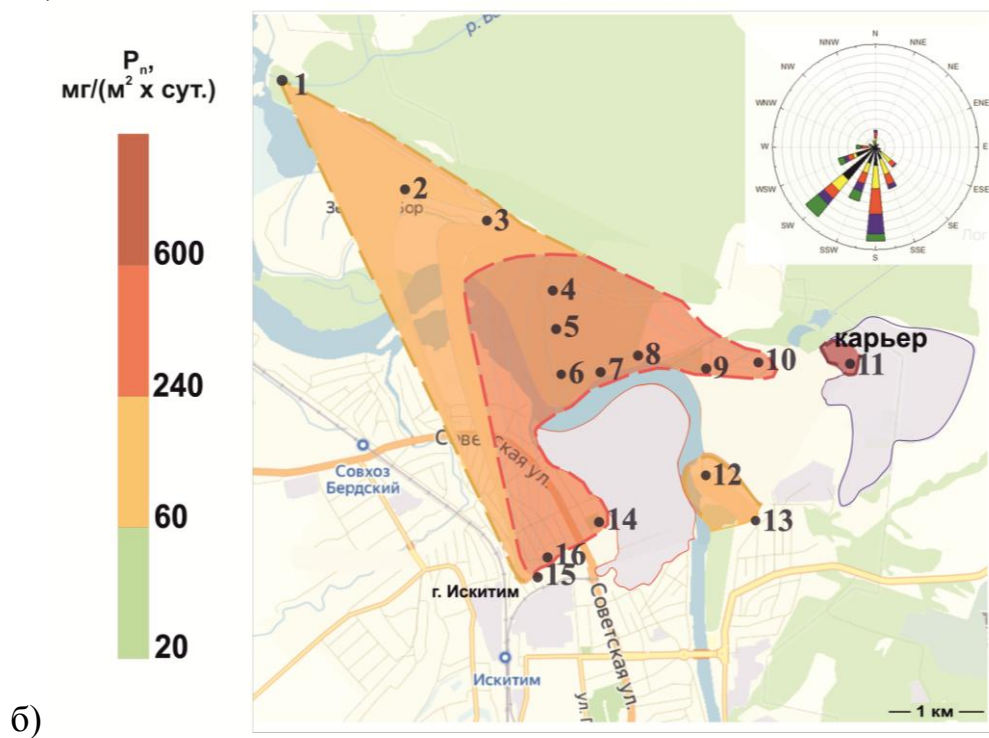
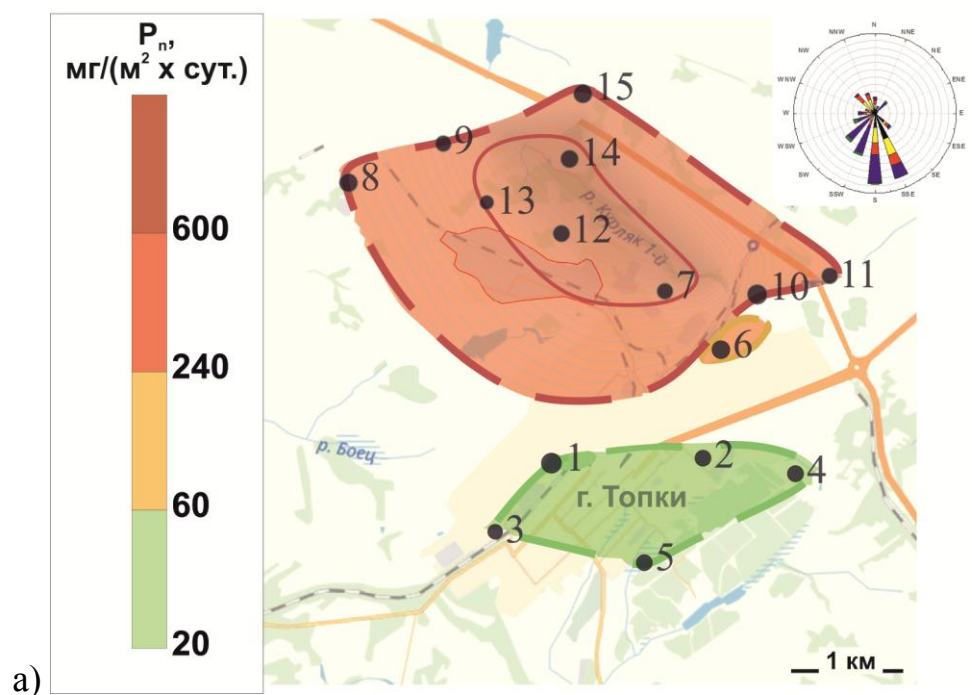
В районе расположения завода г. Топки, в пределах до 1 км и 1–3 км, соответственно, формируется очень высокий и высокий уровни пылевой нагрузки фона. Район расположения завода г. Искитим до 1 км характеризуется высоким уровнем пылевой нагрузки, а на расстоянии 1–3 км – средним уровнем (рисунок 4.5).

Таблица 4.2 – Статистические параметры пылевой нагрузки, сформированной на расстоянии до 1 и 1–3 км от цементных заводов

Параметр	Цементный завод г. Топки		Цементный завод г. Искитим	
	до 1 км	от 1 до 3 км	до 1 км	от 1 до 3 км
n	4	5	9	6
m	1904	335	382	121
$X_{\text{геом}}$	1384	210	257	112
X_{med}	1241	174	191	132
X_{mod}	полиمود.	полиمود.	полиمود.	полиمود.
Min	516	75	60	57
Max	4616	1077	1028	185
S	1840	418	351	47
δm	920	187	117	19
V	97	125	92	39
A	1,8	2,2	1,2	-0,2
δA	1,0	0,9	0,7	0,8
E	3,4	4,7	0,007	-0,6
δE	2,6	2,0	1,4	1,7
$A/\delta A$	1,8	2,4	1,7	0,3
$E/\delta E$	1,3	2,4	0,005	0

Примечание: см. табл. 4.1

Отмечено распределение пылевой нагрузки не только в направлении главенствующего ветра, но в северо-западном направлении по мере удаления от завода г. Искитим, что, вероятно, связано с наличием возвышенных форм рельефа вдоль правого берега р. Бердь. Орографические особенности местности обуславливают направление миграции загрязняющих веществ в приземном слое атмосферы, что ранее было выявлено на исследуемой территории (Щербатов и др., 2014; Леженин и др., 2015).



Условные обозначения

- | | |
|--|---|
| - границы цементного завода | - пункты отбора проб снегового покрова |
| - границы карьера по добыче сырьевых материалов | |
| - граница с низким уровнем (<60 мг/(м²·сут.)) | - граница с высоким уровнем (240-600 мг/(м²·сут.)) |
| - граница со средним уровнем (60-240 мг/(м²·сут.)) | - граница с очень высоким уровнем (>600 мг/(м²·сут.)) |

Рисунок 4.5 – Карта-схема распределения пылевой нагрузки в районах расположения цементных заводов: а – г. Топки; б – г. Искитим (основа google-карты, «роза» ветров приведена для зимнего периода; градация по уровню пылевой нагрузки – Таловская, 2022)

Таблица 4.3 – Уровень загрязнения по пылевой нагрузке (P_n) в районах расположения цементных заводов

Цементный завод	Зона	P_n , мг/(м ² ·сут.)	Уровень загрязнения по градации относительно фона (Таловская, 2022)	Уровень загрязнения по общепринятой градации (Геохимия ...,1990)
г. Топки	до 1 км	1904 ± 920 $(\frac{516}{4600})$	очень высокий	очень высокий
	1–3 км	335 ± 187 $(\frac{75}{1077})$	высокий	средний
	Жилая (5 км от завода)*	28 ± 10 $(\frac{12}{75})$	низкий	низкий
	Карьер	274	высокий	средний
г. Искитим	до 1 км	382 ± 117 $(\frac{60}{1028})$	высокий	средний
	1–3 км	121 ± 19 ($\frac{57}{185}$)	средний	низкий
	Жилая (1,5 км от завода)*	73 ± 15 $(\frac{57}{102})$	средний	низкий
	Карьер	932	очень высокий	очень высокий

Примечание: среднее±стандартная ошибка среднего ($\frac{\text{мин}}{\text{макс}}$); * – Talovskaya, Volodina, 2019; Volodina et al., 2022; Таловская, 2022

Жилые зоны, расположенные на различном удалении от завода г. Топки и г. Искитим, характеризуются низким и средним уровнями загрязнения, соответственно (таблица 4.3). Относительно высокое значение пылевой нагрузки в жилой части Искитима по сравнению данными для жилых районов Топок, вероятно, связано с близким расположением завода к жилой застройке в г. Искитим (до 1,5 км), в то время как завод г. Топки расположен в значительном удалении от жилой части города (до 5 км).

В районе карьеров по добыче известняков и глин для исследуемых заводов значения пылевой нагрузки соответствуют высокому и очень высокому уровню загрязнения. Вклад в пылевую нагрузку вносят выбросы, образующиеся при добыче открытым способом и вовремя погрузки, транспортировки добытого сырья крупногабаритной техникой.

Сравнительный анализ полученных результатов по пылевой нагрузке в районах расположения заводов по производству цемента г. Топки и

г. Искитим с опубликованными материалами по изученности загрязнения в районах расположения предприятий строительной индустрии показал следующее (таблица 4.4). В работах В.Ф. Рапуты с соавторами (Рапута и др., 2011, 2017, 2019) установлено, что наибольшие выпадения неорганической пыли на снеговой покров приходятся на расстояние до 450 м от источников цементного завода г. Искитим и распространяются преимущественно в северо-западном направлении от предприятия, что согласуется с результатами, полученными автором работы.

Многими исследователями установлено, что максимум выпадений пылевых выбросов на дневную поверхность со стороны цементных заводов приходится на расстоянии от 500 до 1000 м (Соромотин, 2008; Щербатов и др., 2014; Турбина, 2016).

Таблица 4.4 – Сравнение средних значений пылевой нагрузки (P_n) в районах расположения предприятий строительной отрасли по данным снеговой съемки

Предприятие	P_n , мг/(м ² ·сут.)
Кирпичные заводы (г. Томск)*	297
Завод по производству железобетонных изделий и конструкций (г. Томск)*	88
Цементный завод (Республика Саха (Якутия))**	8782 (кг/га·год)
Цементный завод (Еврейская автономная область)***	151 (кг/га·мес.)
Цементный завод (г. Топки)****	644
Цементный завод (г. Искитим)****	318

Примечание: * – Таловская, 2008, 2022; Язиков и др., 2010; Филимоненко, 2015; ** – Соромотин, 2006; *** – Турбина, 2016; **** – данные автора

В районах расположения цементных заводов Республики Якутия (Соромотин, 2006) и Еврейской АО (Турбина, 2016) авторами публикаций отмечается высокий уровень запыленности снегового покрова относительно контрольных показателей. Среднее значение пылевой нагрузки в районах размещения заводов г. Топки и г. Искитим в 2–8 раз выше средних значений нагрузки в районах расположения предприятий строительной отрасли в Томске (Таловская, 2008, 2022; Язиков и др., 2010; Филимоненко, 2015).

Формирование пылевой нагрузки может осуществляться за счет выбросов твердых частиц различных размеров, которые способны переноситься на дальние расстояния потоками ветра от цементных заводов.

Установлено, что нерастворимый осадок территорий, прилегающих к заводам г. Топки и г. Искитим, характеризуется преобладанием гранулометрической фракции 40–100 мкм, на которую приходится от 75,5 до 96,6 % (рисунок 4.6).

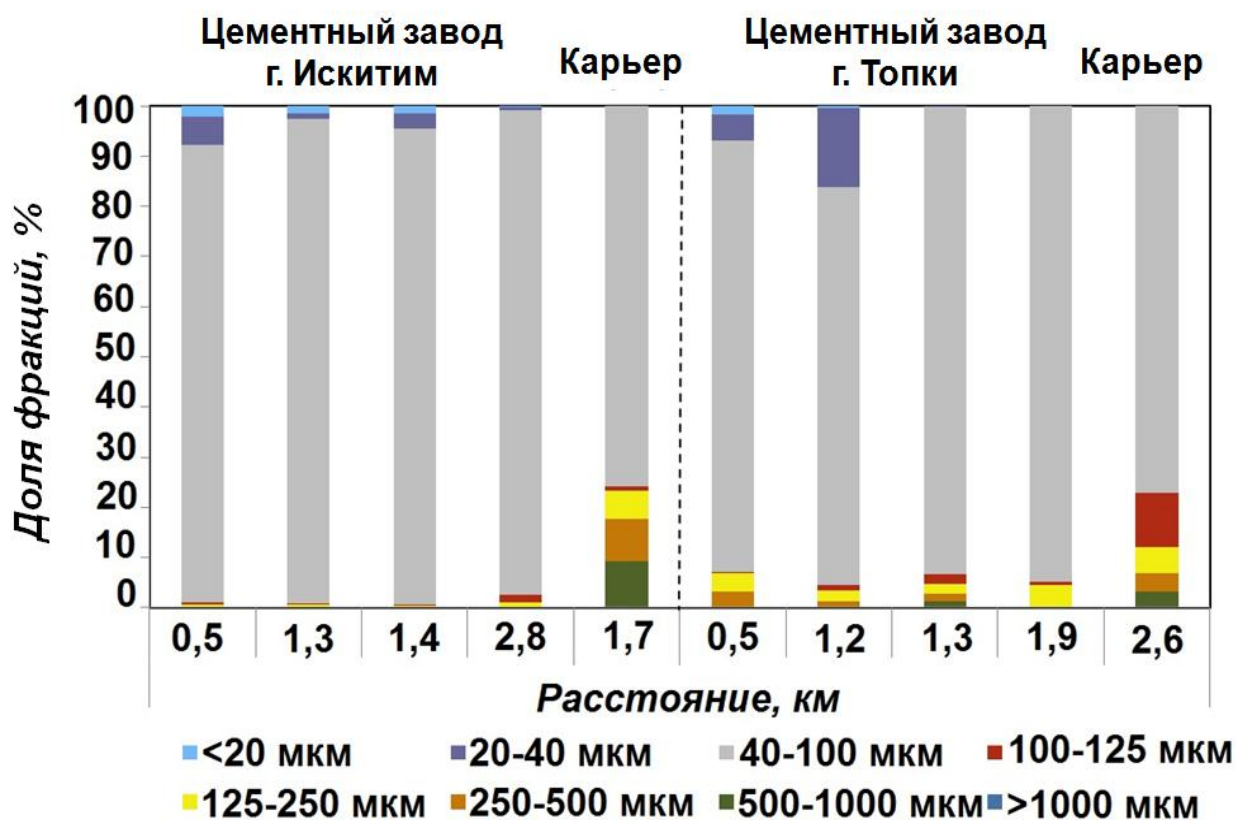


Рисунок 4.6 – Распределение гранулометрических фракций в нерастворимом осадке снегового покрова по мере удаления от цементных заводов

После помола клинкера, размеры зерен варьируют от долей до 100 мкм, при средних размерах портландцемента 40 мкм, на отечественных заводах (Комар, 1988; Йохан и Штарк, 2008; Классен, 2012). Вероятно, что формирование гранулометрического состава нерастворимого осадка снега происходит за счет частиц помола цемента.

В пробах нерастворимого осадка на расстоянии от 0,5 до 2 км от границ заводов также присутствуют фракции 100–125, 125–250 и 250–500 мкм.

На расстоянии до 1 км от заводов г. Топки и г. Искитим нерастворимый осадок в среднем на 79,3 и 91,2 % состоит из фракции 40-100 мкм, при этом на фракцию 20-40 мкм приходится 5,1 и 15,7 %, а на фракцию менее 20 мкм – 0,4 и 2,2 %, соответственно. По мере удаления от заводов в нерастворимом осадке сохраняется преобладание фракции 40–100 мкм (93,3 – 96,6 %).

Установлена особенность, что основная доля мелких фракций (20-40 и <20 мкм) оседает на снеговой покров на расстоянии до 1,4 км от границ изучаемых заводов. Такое распределение может быть связано с особенностями рельефа и наличием лесных насаждений, задерживающих распространение пылевых частиц в районе расположения завода г. Искитим и г. Топки, соответственно.

В пробах из районов расположения карьеров по добыче сырьевых материалов для цементных заводов выявлено наличие крупных фракций (от 100 до 1000 мкм), на долю которых приходится до 11 %. Присутствие фракций таких размеров в пробах может быть связано с проведением буровзрывных работ по добыче известняка.

На основе выполненных исследований по пылевой нагрузке и гранулометрическому составу нерастворимого осадка снега в районах размещения цементных заводов автором работы предложены некоторые рекомендации по природоохранной деятельности. Для сокращения выбросов загрязняющих веществ со стороны цементных заводов необходимо применять наилучшие доступные технологии (Справочник..., 2022). Снижение пылевых выделений из неорганизованных источников выбросов можно добиться путем укрытия/капсулирования операций, связанных с пылением, использования закрытых конвейеров, закрытых складов и элеваторов, а также использование современного газоочистного оборудования на организованных источниках выбросов в атмосферный воздух.

Таким образом, выявлены пространственные вариации пылевой нагрузки в районах расположения заводов г. Топки и г. Искитим. Установлены статистически значимые различия в формировании пылевой

нагрузки в районах расположения заводов. Определены общие и отличительные особенности в распределении пылевой нагрузки и гранулометрических фракций в районах размещения заводов. По мере удаления от цементных заводов г. Топки и г. Искитим выделены две области – до 1 км и от 1 до 3 км, которые характеризуются очень высоким и высоким уровнями загрязнения, снижающимися до высокого и среднего, соответственно. В составе нерастворимого осадка в районах расположения двух изучаемых заводов преобладают частицы размерами от 40 до 100 мкм. Мелкие фракции частиц (20–40 и <20 мкм) оседают преимущественно на расстоянии до 1 км от источников заводов. Отличительной особенностью нерастворимого осадка в районах расположения карьеров по добыче известняка является наличие крупных гранулометрических фракций (100–1000 мкм). По результатам исследований предложены отдельные рекомендации по снижению пылевыведения от источников выбросов цементных заводов в соответствии со справочниками по наилучшим доступным технологиям.

5. ВЛИЯНИЕ ЦЕМЕНТНЫХ ЗАВОДОВ НА ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СНЕГОВОГО ПОКРОВА

5.1 Геохимическая характеристика нерастворимого осадка

Статистические параметры распределения содержаний химических элементов в пробах нерастворимого осадка снегового покрова из окрестностей цементных заводов г. Топки и г. Искитим представлены в таблицах 5.1.1–5.1.4.

Таблица 5.1.1 – Статистические параметры распределения содержания элементов в нерастворимом осадке снегового покрова в зоне влияния цементного завода г. Топки (метод определения ИНАА)

Эл-т	m	X _{геом}	X _{med}	X _{mod}	Min	Max	S	V	δm	A	E
Na	0,3	0,2	0,2	M	0,1	1,3	0,3	114	0,1	2,6	7,3
Ca	18,4	13,8	22,0	M	0,7	25,7	8,7	47,1	2,4	-1,3	0,1
Sc	5,0	4,2	3,9	M	1,9	12,5	3,5	69,7	1,0	1,6	1,8
Cr	53,0	46,5	38,2	M	20,1	103	28,3	53,4	7,9	0,8	-0,6
Fe	2,1	2,0	2,0	M	0,8	3,6	0,9	40,2	0,2	0,2	-0,7
Co	9,7	7,6	6,5	M	3,4	30,4	8,5	87,2	2,3	2,0	3,0
Zn	211	169	144	M	79,7	747	182	86,2	50,5	2,5	6,7
As	4,7	3,1	5,1	0,5	0,5	14,3	3,7	77,6	1,0	1,3	3,2
Br	0,3	0,3	0,3	0,3	0,1	0,8	0,1	45,9	0,04	2,8	10,1
Rb	24,8	19,2	16,0	M	3,9	59,7	17,7	71,6	4,9	0,9	-0,5
Sr	370	334	332	M	133	791	189	51,1	52,4	1,6	2,1
Sb	2,1	1,7	1,5	M	0,6	7,6	1,8	87,0	0,5	2,5	6,8
Cs	3,6	2,6	2,1	M	0,4	9,7	3,1	84,7	0,9	1,1	-0,1
Ba	294	171	144	M	69,2	1176	395	135	110	2,1	2,9
La	16,9	12,9	10,5	M	4,9	51,5	14,6	86,3	4,0	1,7	2,2
Ce	33,0	26,4	23,5	M	10,0	89,5	25,5	77,3	7,1	1,6	1,5
Nd	12,5	10,2	9,0	M	4,2	37,5	10,2	80,9	2,8	2,0	3,1
Sm	2,5	2,0	2,0	M	0,9	6,8	1,8	73,9	0,5	1,7	1,9
Eu	0,5	0,4	0,4	M	0,2	1,8	0,5	90,0	0,1	1,9	3,0
Tb	0,3	0,2	0,2	M	0,1	0,9	0,3	82,4	0,1	1,7	1,8
Yb	1,4	1,2	1,2	M	0,6	3,2	0,8	59,4	0,2	1,5	1,5
Lu	0,2	0,1	0,1	M	0,1	0,4	0,1	68,7	0,03	1,6	1,6
Hf	2,3	1,8	1,6	M	0,8	6,5	1,9	84,2	0,5	1,9	2,4
Ta	0,3	0,3	0,3	M	0,1	1,2	0,3	91,8	0,1	2,0	3,9
Hg	0,02	0,02	0,02	M	0,01	0,1	0,02	71,2	0,01	0,9	-0,02
Th	4,0	3,3	3,0	M	1,5	12,9	3,3	80,9	0,9	2,1	4,2
U	2,0	1,6	1,5	M	0,7	5,7	1,7	85,2	0,5	2,0	2,8

Примечание: содержания элементов в мг/кг (Ca, Na, Fe в %); m – среднее, X_{геом} – среднее геометрическое; X_{med} – медиана, X_{mod} – мода (M – мультимодальное), Min – минимум, Max – максимум, S – стандартное отклонение, δm – стандартная ошибка среднего, V – коэффициент вариации, A – асимметрия, δA – стандартная ошибка асимметрии (равно 0,6); E – эксцесс, δE – стандартная ошибка эксцесса (равно 1,2); Hg – метод ААСМ

Таблица 5.1.2 – Статистические параметры распределения содержания элементов в нерастворимом осадке снегового покрова в зоне влияния цементного завода г. Искитим (метод определения ИНАА)

Эл-т	m	X _{геом}	X _{med}	X _{mod}	Min	Max	S	V	δm	A	E
Na	0,1	0,1	0,1	M	0,03	0,2	0,03	27,9	0,01	-0,3	1,7
Ca	17,5	17,1	17,4	M	9,3	24,3	3,7	21,1	0,9	-0,3	0,8
Sc	5,0	4,8	5,1	M	1,4	6,5	1,3	25,1	0,3	-1,5	3,6
Cr	116	93,4	81,9	M	45,3	363	92,7	79,9	23,2	2,0	3,3
Fe	2,2	2,1	2,2	M	0,6	2,9	0,6	25,3	0,1	-1,5	4,1
Co	10,8	10,1	10,0	M	3,1	21,6	3,9	35,9	1,0	1,1	4,1
Zn	585	556	555	M	192	906	171	29,3	42,8	-0,02	1,5
As	7,9	6,9	8,7	M	2,0	16,8	3,9	49,4	1,0	0,4	0,2
Br	1,1	0,9	0,9	M	0,1	2,5	0,6	59,1	0,2	0,9	0,6
Rb	14,7	14,1	14,5	M	7,8	20,6	4,2	28,4	1,0	0,01	-1,1
Sr	165	109	200	15,0	15,0	302	96,1	58,2	24,0	-0,8	-0,7
Sb	7,4	6,8	7,4	M	1,8	11,1	2,7	35,8	0,7	-0,8	0,2
Cs	3,0	2,8	2,7	M	1,0	5,7	1,2	38,9	0,3	1,0	1,3
Ba	105	83,4	111	M	7,3	227	49,8	47,3	12,5	0,01	2,7
La	8,2	8,0	8,3	M	3,4	10,1	1,6	20,0	0,4	-1,7	4,3
Ce	20,2	18,8	22,0	M	5,0	30,3	6,1	30,3	1,5	-1,2	1,8
Nd	6,1	5,7	6,1	M	2,7	10,2	2,1	34,7	0,5	0,1	-0,4
Sm	1,6	1,6	1,6	M	1,0	2,2	0,4	22,7	0,1	0,2	-0,8
Eu	1,9	0,5	0,5	M	0,1	23,4	5,7	306	1,4	4,0	16,0
Tb	0,3	0,2	0,3	M	0,03	0,5	0,1	44,6	0,03	0,1	0,5
Yb	0,9	0,9	0,9	M	0,5	1,2	0,2	21,0	0,05	-0,7	0,7
Lu	0,2	0,1	0,2	M	0,1	0,2	0,03	22,5	0,01	0,5	0,2
Hf	1,0	0,9	1,1	M	0,1	1,7	0,3	33,3	0,1	-1,1	2,8
Ta	0,2	0,1	0,1	0,0	0,02	0,6	0,2	94,8	0,04	1,9	4,1
Hg	0,4	0,4	0,4	M	0,1	1,1	0,3	57,8	0,1	1,3	1,9
Th	1,8	1,8	1,8	M	0,8	2,4	0,4	21,5	0,1	-0,9	2,1
U	0,3	0,2	0,3	0,05	0,01	0,8	0,3	78,9	0,1	0,4	-0,9

Примечание: см. таблицу 5.1.1; δA = 0,6; δE = 1,1

Таблица 5.1.3 – Числовые параметры распределения содержания элементов в нерастворимом осадке снегового покрова в зоне влияния цементного завода г. Топки (метод определения ИСП-МС)

Эл-т	m	X _{geom}	X _{med}	X _{mod}	Min	Max	S	V	δm	A	E
Li	27,4	24,6	28,2	10,0	10,0	50,3	11,9	43,4	3,8	0,2	0,7
Be	1,1	1,0	1,0	M	0,4	1,8	0,5	42,8	0,2	0,2	-0,9
Na	0,1	0,1	0,1	M	0,1	0,3	0,1	38,7	0,02	1,1	0,5
Mg	0,6	0,6	0,6	M	0,5	0,9	0,1	19,3	0,02	0,7	-0,04
Al	2,1	2,0	2,1	M	1,2	3,5	0,8	35,6	0,2	0,5	-0,5
Si	6,5	6,3	6,1	M	3,9	10,3	2,0	30,7	0,6	0,7	-0,4
P	0,04	0,04	0,04	M	0,02	0,1	0,02	41,7	0,01	0,3	-1,6
Ca	22,8	22,7	23,5	M	18,1	25,7	2,4	10,5	0,8	-0,8	-0,1
Sc	8,0	0,9	1,9	0,1	0,1	47,1	14,5	181	4,6	2,6	7,4
Ti	0,1	0,1	0,1	M	0,1	0,2	0,1	40,5	0,02	0,3	-0,8
V	80,7	72,2	70,0	M	23,4	161,8	38,4	47,6	12,2	0,9	1,4
Cr	42,4	40,8	38,6	M	27,9	74,6	13,6	32,1	4,3	1,7	3,0
Mn	0,1	0,1	0,1	M	0,03	0,1	0,01	19,8	0,003	-0,2	-0,01
Fe	2,6	2,5	2,5	M	1,4	3,6	0,8	30,2	0,2	0,3	-1,2
Co	10,7	10,4	10,2	M	7,2	14,9	2,8	25,9	0,9	0,5	-1,1
Ni	1,8	0,2	0,1	0,1	0,1	14,1	4,4	245	1,4	3,0	9,3
Cu	54,7	53,0	54,9	M	33,5	75,4	14,0	25,6	4,4	-0,1	-1,0
Zn	215	207	200	M	130	319	61,1	28,4	19,3	0,5	-0,6
Ga	7,8	7,5	7,3	M	5,3	12,1	2,4	30,5	0,7	1,0	0,05
Ge	2,0	1,5	2,0	0,5	0,5	4,5	1,3	67,5	0,4	0,6	-0,05
As	17,2	16,0	15,2	M	8,3	30,5	6,8	39,7	2,2	0,8	0,1
Se	2,6	1,8	1,7	0,5	0,5	5,7	2,2	82,2	0,7	0,4	-1,9
Rb	20,8	20,2	19,1	M	15,0	31,7	5,7	27,6	1,8	0,9	-0,1
Sr	413	407	422	M	298	532	72,2	17,5	22,8	-0,03	-0,8
Y	12,2	11,6	12,1	M	7,1	18,1	4,0	33,1	1,3	0,2	-1,5
Zr	102	96,3	106	M	52,9	159	35,0	34,3	11,1	0,1	-1,1

Окончание таблицы 5.1.3

Nb	6,2	5,8	5,6	M	3,2	9,8	2,2	35,1	0,7	0,4	-1,1
Mo	2,0	1,1	2,2	M	0,01	3,7	1,1	55,7	0,4	-0,5	-0,03
Cd	3,7	2,9	2,6	M	0,7	9,0	2,7	73,6	0,9	1,1	0,1
In	0,3	0,2	0,3	M	0,01	0,4	0,1	49,9	-0,04	-1,0	-0,03
Sn	3,6	3,4	3,6	M	1,4	5,6	1,2	33,1	0,4	-0,05	0,5
Sb	29,0	0,03	0,01	0,005	0,01	270	84,9	292	26,9	3,1	9,8
Cs	5,2	4,4	3,7	M	1,9	12,9	3,5	67,8	1,1	1,5	1,6
Ba	240	205	205	M	112	751	185	77,3	58,6	2,8	8,5
La	12,7	12,1	13,2	M	7,3	19,8	4,1	32,2	1,3	0,2	-0,7
Ce	27,9	26,3	28,0	M	17,1	47,3	10,2	36,6	3,2	0,6	-0,4
Pr	3,1	2,9	3,1	M	1,8	4,8	1,0	31,4	0,3	0,4	-0,7
Nd	11,3	10,7	11,8	M	6,8	17,6	3,8	34,0	1,2	0,1	-1,3
Sm	2,4	2,1	2,2	M	0,6	4,1	1,1	47,2	0,4	0,3	-0,5
Eu	0,4	0,4	0,5	M	0,2	0,6	0,1	31,6	0,04	-0,1	-0,9
Gd	2,4	2,2	2,5	M	1,3	4,0	0,9	37,1	0,3	0,4	-0,5
Tb	0,4	0,3	0,3	M	0,2	0,6	0,1	40,2	0,05	0,5	-0,8
Dy	1,8	1,7	1,8	1,2	0,9	3,0	0,7	36,1	0,2	0,3	-1,0
Ho	0,4	0,4	0,4	M	0,2	0,6	0,1	30,9	0,04	-0,4	-0,8
Er	1,1	1,1	1,1	M	0,6	1,7	0,3	30,5	0,1	0,001	-1,2
Tm	0,2	0,2	0,2	M	0,1	0,3	0,1	31,3	0,02	0,2	-1,8
Yb	1,0	0,9	0,9	M	0,5	1,8	0,4	43,4	0,1	0,9	0,04
Lu	0,2	0,2	0,2	M	0,0	0,3	0,1	35,3	0,02	-1,2	0,9
Hf	1,6	1,5	1,6	M	0,9	2,5	0,5	32,8	0,2	0,2	-1,0
Ta	0,2	0,03	0,1	0,005	0,001	0,6	0,2	124	0,1	0,9	-0,6
W	1,4	1,3	1,4	M	0,7	2,4	0,5	39,4	0,2	0,5	-0,2
Tl	0,9	0,7	0,7	M	0,2	2,4	0,7	78,8	0,2	0,8	-0,2
Pb	132	102	93,5	M	40,2	322	97,0	73,6	30,7	0,9	-0,3
Bi	0,6	0,5	0,5	M	0,2	1,3	0,4	64,9	0,1	0,6	-1,1
Th	3,3	3,1	3,1	M	1,8	5,8	1,3	38,7	0,4	0,9	0,4
U	1,3	1,3	1,2	M	0,9	1,9	0,4	27,7	0,1	0,4	-1,6

Примечание: см. таблицу 5.1.1; $\delta A = 0,7$; $\delta E = 1,3$; содержания элементов в мг/кг; Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe в %.

Таблица 5.1.4 – Числовые параметры распределения содержания элементов в нерастворимом осадке снегового покрова в зоне влияния цементного завода г. Искитим (метод определения ИСП-МС)

Эл-т	m	X _{geom}	X _{med}	X _{mod}	Min	Max	S	V	δm	A	E
Li	8,0	7,8	8,3	M	4,5	10,5	1,6	20,2	0,5	-0,7	1,2
Be	2,1	2,0	1,8	M	1,3	3,7	0,7	32,6	0,2	1,3	2,1
Na	0,1	0,1	0,1	M	0,04	0,2	0,1	52,0	0,02	1,2	0,4
Mg	0,5	0,5	0,5	M	0,2	0,6	0,1	23,0	0,03	-1,2	1,5
Al	1,7	1,7	1,9	M	0,6	2,1	0,4	25,8	0,1	-1,9	3,5
Si	5,7	5,3	6,2	M	1,9	8,1	1,8	31,3	0,5	-0,9	0,6
P	0,04	0,04	0,04	M	0,02	0,1	0,02	54,9	0,01	2,0	5,0
K	0,2	0,2	0,2	M	0,2	0,4	0,1	25,6	0,02	0,8	0,5
Ca	32,2	31,8	32,6	M	21,4	38,7	4,6	14,3	1,4	-1,2	2,5
Sc	3,1	2,9	3,0	M	1,7	5,1	1,1	34,6	0,3	0,5	-0,6
Ti	0,1	0,1	0,1	M	0,05	0,2	0,03	25,9	0,01	-1,8	3,6
V	26,3	25,5	23,8	M	17,8	38,5	6,8	26,0	2,1	0,7	-0,8
Cr	78,4	54,1	52,2	M	14,3	350	93,1	119	28,1	2,9	9,1
Mn	0,03	0,03	0,03	M	0,02	0,04	0,01	18,5	0,002	-0,6	0,9
Fe	1,9	1,8	2,1	M	0,7	2,4	0,5	25,6	0,1	-1,9	4,1
Co	34,9	34,4	33,9	M	25,3	45,8	6,4	18,3	1,9	0,02	-0,4
Ni	2,0	0,2	0,1	0,1	0,1	11,1	3,6	182	1,1	2,1	4,1
Cu	95,3	88,7	101	M	23,9	128	28,7	30,2	8,7	-1,6	3,3
Zn	624	585	633	M	192	1067	205	32,8	61,7	0,1	3,5
Ga	3,8	3,5	4,2	M	0,9	5,2	1,1	30,1	0,3	-1,6	3,6
Ge	0,3	0,3	0,4	M	0,1	0,5	0,1	40,0	0,04	-0,4	-1,3
As	21,2	20,5	19,6	M	13,1	33,9	5,7	27,0	1,7	1,0	1,6
Se	4,4	3,9	4,8	M	1,5	6,8	1,9	43,3	0,6	-0,4	-1,4
Rb	12,9	12,6	12,3	M	8,9	19,4	3,2	24,8	1,0	0,8	0,1
Sr	187	186	179	M	169	244	22,3	11,9	6,7	2,0	4,1
Y	7,5	7,4	8,1	M	4,2	8,8	1,3	18,0	0,4	-1,6	2,7
Zr	36,3	34,2	38,8	M	11,1	51,5	10,4	28,7	3,1	-1,4	3,2
Nb	1,6	1,4	1,5	M	0,3	3,5	0,8	47,3	0,2	0,9	3,5

Окончание таблицы 5.1.4

Mo	4,5	4,2	4,6	M	1,8	7,2	1,6	34,3	0,5	-0,1	-0,2
Cd	1,4	1,3	1,3	M	0,7	2,3	0,6	41,3	0,2	0,6	-0,9
In	0,1	0,1	0,1	M	0,03	0,2	0,05	39,6	0,01	-0,4	0,4
Sn	4,7	4,2	5,3	M	0,8	6,8	1,7	36,2	0,5	-1,4	1,9
Sb	10,5	9,7	12,0	M	2,5	13,6	3,3	31,1	1,0	-1,6	2,9
Te	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	0,2	95,4	0,1	1,1	-0,3
Cs	3,0	2,9	2,8	M	1,3	5,0	1,0	33,4	0,3	0,4	0,8
Ba	128	118	119	M	40,9	270	53,8	42,1	16,2	1,7	5,9
La	7,1	7,0	7,4	M	3,7	8,7	1,4	20,1	0,4	-1,4	2,3
Ce	13,5	13,1	14,2	M	6,3	17,8	3,2	23,5	1,0	-1,1	1,6
Pr	1,6	1,5	1,7	M	0,8	1,9	0,3	18,5	0,1	-1,9	4,0
Nd	6,3	6,1	6,6	M	3,0	8,0	1,4	22,0	0,4	-1,4	2,3
Sm	1,3	1,3	1,4	M	0,7	1,5	0,3	19,9	0,1	-1,6	1,6
Eu	0,3	0,3	0,3	M	0,1	0,4	0,1	22,3	0,02	-1,5	2,0
Gd	1,4	1,4	1,5	M	0,8	1,7	0,3	19,9	0,1	-1,6	2,0
Tb	0,2	0,2	0,2	M	0,1	0,3	0,04	20,0	0,01	-1,2	1,3
Dy	1,2	1,1	1,3	M	0,6	1,4	0,2	21,1	0,1	-1,7	2,4
Ho	0,2	0,2	0,2	M	0,1	0,3	0,05	22,0	0,01	-1,9	3,7
Er	0,7	0,6	0,8	M	0,3	0,8	0,2	24,8	0,1	-1,3	0,9
Tm	0,1	0,1	0,1	0,1	0,04	0,1	0,02	23,6	0,01	-1,2	1,3
Yb	0,6	0,6	0,6	M	0,3	0,8	0,1	22,3	0,04	-1,7	3,3
Lu	0,1	0,1	0,1	M	0,0	0,1	0,0	26,2	0,01	-1,3	2,6
Hf	0,7	0,7	0,8	M	0,3	0,9	0,2	25,2	0,1	-2,0	3,9
Ta	0,2	0,2	0,2	M	0,1	0,2	0,04	22,5	0,01	-1,2	2,7
W	0,8	0,8	0,7	M	0,5	1,9	0,4	46,7	0,1	2,3	6,2
Tl	1,0	0,9	0,9	M	0,2	1,7	0,4	40,2	0,1	-0,2	1,3
Pb	122	113	116	M	40,2	198	42,8	35,2	12,9	-0,1	0,5
Bi	0,4	0,3	0,3	M	0,2	0,7	0,2	43,5	0,05	1,1	0,6
Th	1,4	1,3	1,5	M	0,5	2,1	0,4	27,0	0,1	-0,6	2,7
U	0,8	0,8	0,8	M	0,3	1,1	0,3	33,2	0,1	-0,7	0,4

Примечание: см. таблицу 5.1.1 и 5.1.3; $\delta A = 0,7$; $\delta E = 1,3$

Результаты теста Колмогорова-Смирнова и Лилиефорса показали, незначимые отличия от кривой плотности нормального распределения большинства изучаемых химических элементов. Содержание таких химических элементов как Na, Co, Zn, Br, Sb, Ba, Nd, Eu, Hf, Ta, Th, U в выборке для завода г. Топки; Sc, Cr, Fe, Co, La, Eu, Ta – для завода г. Искитим соответствуют логнормальному распределению. На рисунках 5.1.1–5.1.2 в качестве примера приведены гистограммы распределения некоторых химических элементов, характеризующих особенности элементного состава нерастворимого осадка в районах расположения заводов.

По значениям отношений асимметрии и эксцесса к их стандартным отклонениям также установлено, что в нерастворимом осадке снега из зоны влияния цементного завода г. Топки распределение Na, Co, Zn, Br, Sb, Ba, Nd, Eu, Hf, Ta, Th, U (определены методом ИНАА), Sc, Ni, Sb, Ba (определены методом ИСП-МС) отличаются от нормального закона распределения ($\frac{A}{\delta A}$ и $\frac{E}{\delta E} > 3$), остальные химические элементы согласуются с нормальным законом (таблица 5.1.5–5.1.7). Группа химических элементов нерастворимого осадка из района размещения завода г. Искитим, представленная Sc, Cr, Fe, Co, La, Eu, Ta (определены методом ИНАА), P, Sr, Hf, Cr, Fe, Ni, Ba, W (определены методом ИСП-МС) характеризуются нормальным законом распределения, остальные химические элементы подчиняются логнормальному закону.

Анализ коэффициентов вариации химических элементов в выборках показал, что большинство элементов имеют преимущественно однородное распределение ($V < 50\%$), за исключением Br, Sr, Hg, характеризующихся крайне неоднородным распределением ($V = 50 - 70\%$), а также Cr, Eu, Ta, U с сильно неоднородным распределением ($V > 70\%$) в пробах из зоны влияния завода г. Искитим. Многие химические элементы из выборки проб нерастворимого осадка из района расположения завода г. Топки характеризуются преимущественно сильно и крайне неоднородным распределением, кроме Ca, Fe, Br, имеющих однородное распределение.

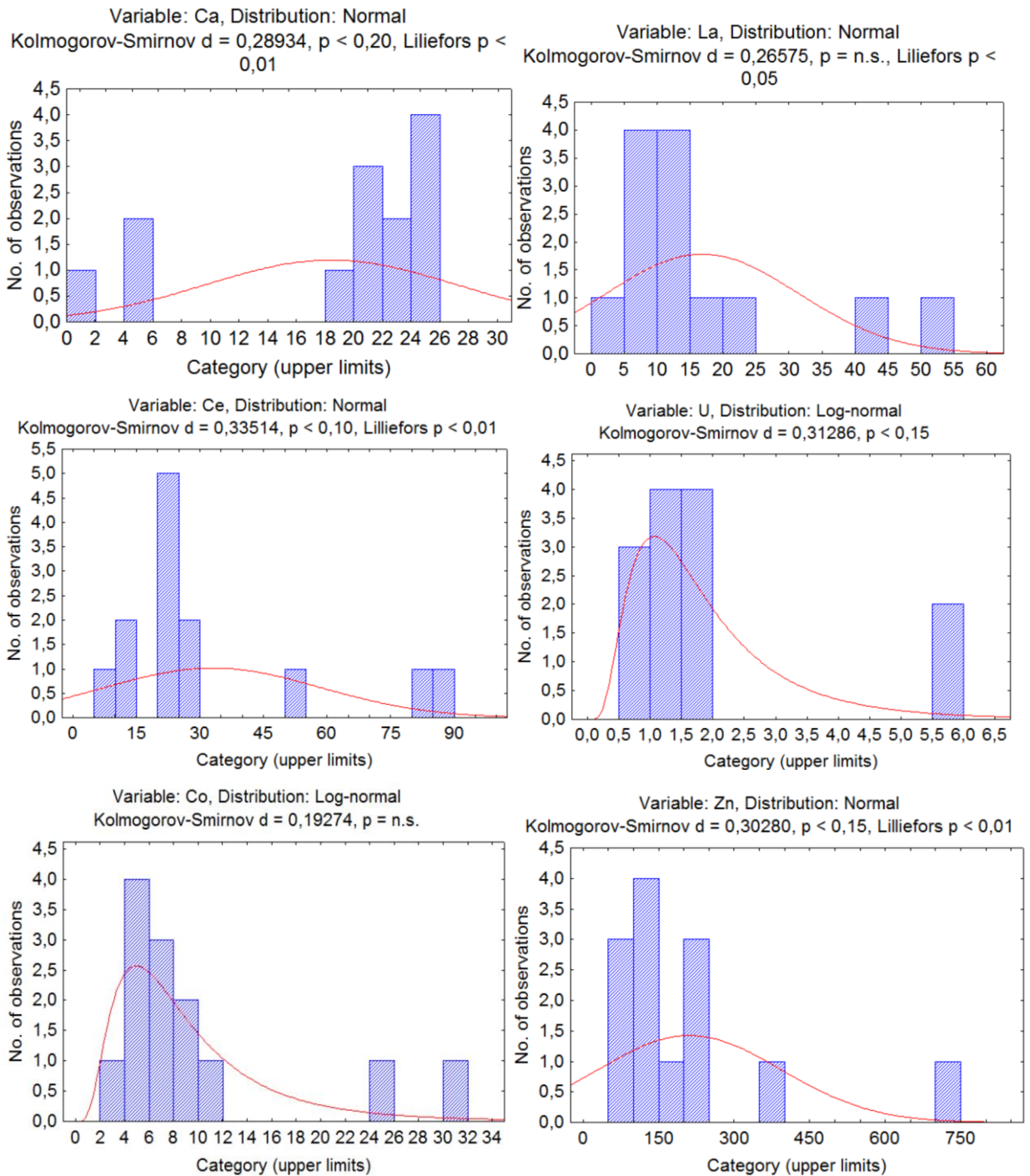


Рисунок 5.1.1 – Гистограммы распределения химических элементов, отражающие особенности элементного состава нерастворимого осадка снегового покрова в районе размещения цементного завода г. Топки с кривыми плотностями логнормального и нормального распределения

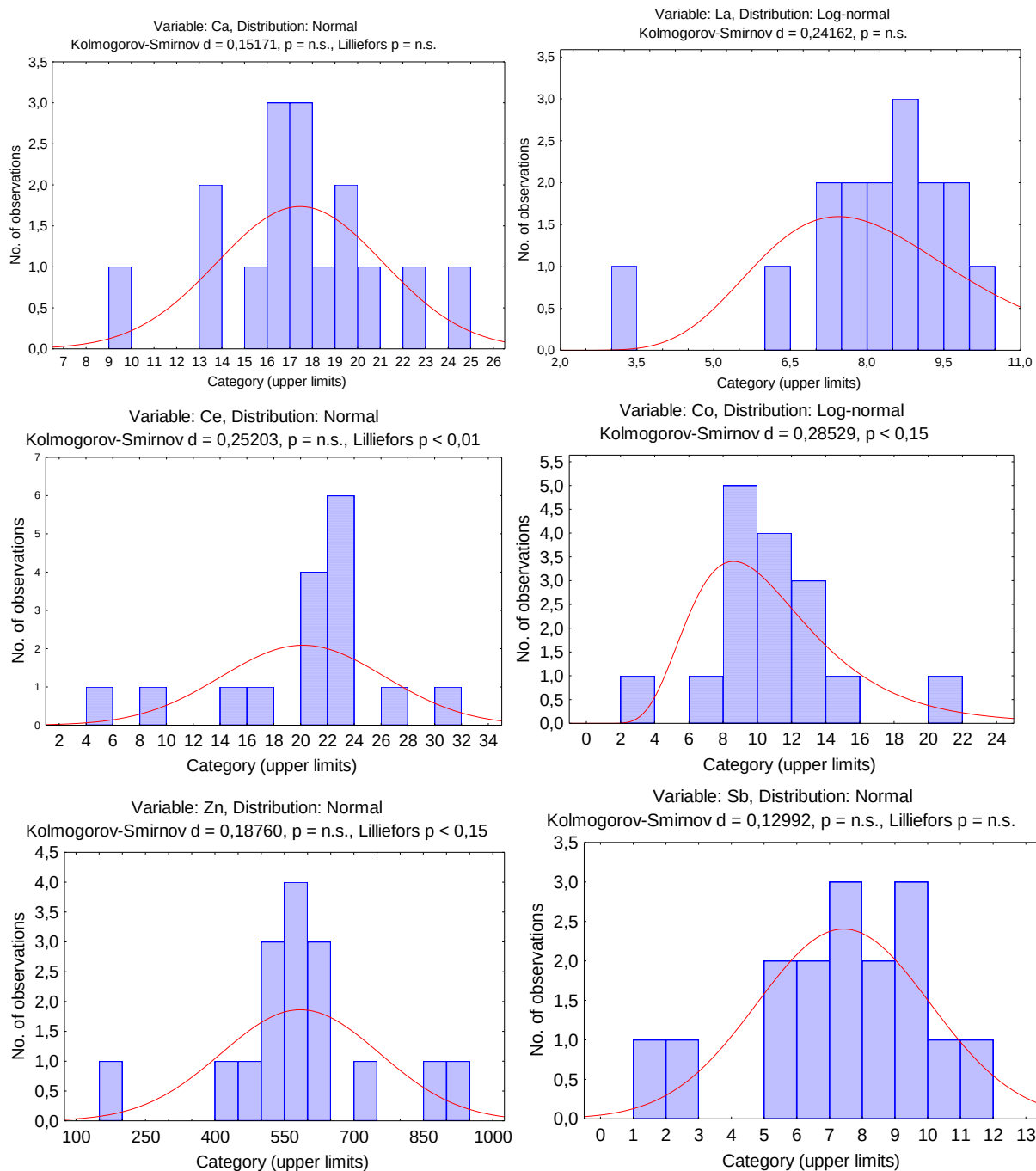


Рисунок 5.1.2 – Гистограммы распределения химических элементов, отражающие особенности элементного состава нерастворимого осадка снегового покрова в районе размещения цементного завода г. Искитим с кривыми плотностями логнормального и нормального распределения

Для получения информации о корреляциях между элементами, значимости связей и критических значениях корреляций построены матрицы корреляционных связей (таблица 5.1.8–5.1.9) и выявлены наиболее значимые корреляции между химическими элементами на уровне $p < 0,01$.

Таблица 5.1.5 – Принадлежность химических элементов к законам распределения в нерастворимом осадке снегового покрова в зонах влияния цементных заводов г. Топки и г. Искитим по значениям отношений асимметрии (А) и эксцесса (Е) к их стандартным отклонениям (метод определения ИНАА)

Элемент	Цементный завод г. Топки			Цементный завод г. Искитим		
	$\frac{A}{\delta A}$	$\frac{E}{\delta E}$	Распределение	$\frac{A}{\delta A}$	$\frac{E}{\delta E}$	Распределение
Na	4,2	6,2	логн.	-0,5	1,6	норм.
Ca	-2,1	0,1	норм.	-0,5	0,7	норм.
Sc	2,7	1,5	норм.	-2,7	3,3	логн.
Cr	1,2	-0,5	норм.	3,5	3,0	логн.
Fe	0,3	-0,6	норм.	-2,7	3,8	логн.
Co	3,2	2,5	логн.	1,9	3,8	логн.
Zn	4,0	5,6	логн.	-0,04	1,4	норм.
As	2,1	2,7	норм.	0,7	0,2	норм.
Br	4,6	8,4	логн.	1,6	0,6	норм.
Rb	1,5	-0,4	норм.	0,0	-1,1	норм.
Sr	2,6	1,8	норм.	-1,4	-0,7	норм.
Sb	4,0	5,7	логн.	-1,4	0,2	норм.
Cs	1,8	-0,1	норм.	1,7	1,2	норм.
Ba	3,4	2,4	логн.	0,03	2,4	норм.
La	2,8	1,8	норм.	-3,1	3,9	логн.
Ce	2,6	1,2	норм.	-2,1	1,7	норм.
Nd	3,3	2,6	логн.	0,1	-0,4	норм.
Sm	2,7	1,6	норм.	0,4	-0,7	норм.
Eu	3,1	2,5	логн.	7,1	14,6	логн.
Tb	2,7	1,5	норм.	0,1	0,5	норм.
Yb	2,4	1,3	норм.	-1,2	0,6	норм.
Lu	2,6	1,4	норм.	1,0	0,2	норм.
Hf	3,1	2,0	логн.	-2,0	2,6	норм.
Ta	3,3	3,3	логн.	3,4	3,8	логн.
Hg	1,1	-0,01	норм.	2,2	1,8	норм.
Th	3,4	3,5	логн.	-1,6	1,9	норм.
U	3,3	2,4	логн.	0,8	-0,8	норм.

Примечание: норм. – нормальное распределение; логн. – логнормальное распределение; Hg – метод ААСМ

Нами установлена геохимическая специфика нерастворимого осадка снега в районах размещения рассматриваемых заводов с помощью эколого-геохимических и статистических показателей (Talovskaya, Volodina, 2019; Volodina et al., 2022; Таловская, 2022).

Таблица 5.1.6 – Принадлежность химических элементов к законам распределения в нерастворимом осадке снегового покрова в зоне влияния цементного завода г. Топки по значениям отношений асимметрии (A) и эксцесса (E) к их стандартным отклонениям (метод определения ИСП-МС)

Эл-т	$\frac{A}{\delta A}$	$\frac{E}{\delta E}$	Распределение	Эл-т	$\frac{A}{\delta A}$	$\frac{E}{\delta E}$	Распределение	Эл-т	$\frac{A}{\delta A}$	$\frac{E}{\delta E}$	Распределение
Li	0,3	0,6	норм.	Se	0,6	-1,5	норм.	Gd	0,6	-0,3	норм.
Be	0,3	-0,7	норм.	Rb	1,3	-0,1	норм.	Tb	0,7	-0,6	норм.
Mg	1,0	-0,03	норм.	Sr	-0,05	-0,6	норм.	Dy	0,5	-0,8	норм.
Al	0,7	-0,4	норм.	Y	0,3	-1,1	норм.	Ho	-0,5	-0,6	норм.
Si	1,0	-0,3	норм.	Zr	0,2	-0,8	норм.	Er	0,1	-0,9	норм.
P	0,4	-1,2	норм.	Nb	0,6	-0,8	норм.	Tm	0,3	-1,4	норм.
Sc	3,8	5,6	логн.	Mo	-0,7	-0,02	норм.	Yb	1,3	0,0	норм.
Ti	0,4	-0,6	норм.	Ru	1,2	-0,4	норм.	Lu	-1,7	0,7	норм.
V	1,3	1,0	норм.	Cd	1,6	0,1	норм.	Hf	0,3	-0,7	норм.
Cr	2,4	2,3	норм.	In	-1,5	-0,03	норм.	Ta	1,3	-0,5	норм.
Mn	-0,2	-0,004	норм.	Sn	-0,1	0,4	норм.	W	0,8	-0,2	норм.
Fe	0,4	-0,9	норм.	Sb	4,6	7,4	логн.	Tl	1,2	-0,1	норм.
Co	0,7	-0,8	норм.	Cs	2,3	1,2	норм.	Pb	1,3	-0,2	норм.
Ni	4,4	6,9	логн.	Ba	4,1	6,4	логн.	Bi	0,8	-0,8	норм.
Cu	-0,2	-0,7	норм.	La	0,3	-0,5	логн.	Th	1,3	0,3	норм.
Zn	0,8	-0,4	норм.	Ce	0,9	-0,3	норм.	U	0,6	-1,2	норм.
Ga	1,4	0,03	норм.	Pr	0,5	-0,5	норм.				
Ge	0,9	-0,04	норм.	Nd	0,2	-1,0	норм.				
As	1,2	0,1	норм.	Sm	0,5	-0,4	норм.				
Se	0,6	-1,5	норм.	Eu	-0,1	-0,7	норм.				

Примечание: см. примечание к таблице 5.1.5

Также к перечню общих индикаторов элементного состава нерастворимого осадка в зонах влияния цементных заводов г. Топки и г. Искитим относятся Sm, La, Ce, Tb, Yb, превышающие фоновые показатели от 2 до 7 раз (таблица 5.1.10–5.1.12).

К общему геохимическому индикатору состава нерастворимого осадка в районах расположения заводов относится Ca, содержания которого, в среднем, выше фона в 20–46 раз (таблица 5.1.10–5.1.11), и статистически достоверно не различается в двух выборках. В нерастворимом осадке в районе расположения завода г. Топки выявлено образование только отрицательных корреляций Ca с Na, Cr, Ba, La (r от -0,77 до -0,84; таблица

5.1.8), а в районе завода г. Искитим значимых корреляционных связей Са с другими элементами не выявлено (таблица 5.1.9).

Таблица 5.1.7 – Принадлежность химических элементов к законам распределения в нерастворимом осадке снегового покрова в зоне влияния цементного завода г. Искитим по значениям отношений асимметрии (А) и эксцесса (Е) к их стандартным отклонениям (метод определения ИСП-МС)

Эл-т	$\frac{A}{\delta A}$	$\frac{E}{\delta E}$	Распределение	Эл-т	$\frac{A}{\delta A}$	$\frac{E}{\delta E}$	Распределение	Эл-т	$\frac{A}{\delta A}$	$\frac{E}{\delta E}$	Распределение
Li	-1,1	1,0	норм.	Ge	-0,6	-1,1	норм.	Sm	-2,4	1,2	норм.
Be	2,0	1,7	норм.	As	1,5	1,2	норм.	Eu	-2,3	1,5	норм.
Na	1,8	0,3	норм.	Se	-0,5	-1,1	норм.	Gd	-2,4	1,6	норм.
Mg	-1,9	1,1	норм.	Rb	1,1	0,1	норм.	Tb	-1,9	1,0	норм.
Al	-2,9	2,8	норм.	Sr	3,1	3,2	логн.	Dy	-2,6	1,9	норм.
Si	-1,3	0,5	норм.	Y	-2,4	2,1	норм.	Ho	-2,8	2,9	норм.
P	3,0	3,9	логн.	Zr	-2,2	2,5	норм.	Er	-2,0	0,7	норм.
K	1,3	0,4	норм.	Nb	1,4	2,8	норм.	Tm	-1,8	1,0	норм.
Ca	-1,8	2,0	норм.	Mo	-0,2	-0,2	норм.	Yb	-2,5	2,6	норм.
Sc	0,8	-0,5	норм.	Cd	0,9	-0,7	норм.	Lu	-2,0	2,1	норм.
Ti	-2,7	2,8	норм.	In	-0,6	0,3	норм.	Hf	-3,0	3,1	логн.
V	1,1	-0,6	норм.	Sn	-2,1	1,5	норм.	Ta	-1,8	2,1	норм.
Cr	4,4	7,1	логн.	Sb	-2,5	2,3	норм.	W	3,5	4,8	логн.
Mn	-0,9	0,7	норм.	Te	1,7	-0,2	норм.	Tl	-0,3	1,0	норм.
Fe	-2,9	3,2	логн.	Cs	0,7	0,6	норм.	Pb	-0,1	0,4	норм.
Co	0,03	-0,3	норм.	Ba	2,6	4,6	логн.	Bi	1,6	0,5	норм.
Ni	3,2	3,2	логн.	La	-2,1	1,8	норм.	Th	-0,9	2,1	норм.
Cu	-2,4	2,6	норм.	Ce	-1,7	1,3	норм.	U	-1,1	0,3	норм.
Zn	0,1	2,8	норм.	Pr	-2,8	3,2	норм.				
Ga	-2,5	2,8	норм.	Nd	-2,1	1,8	норм.				

Примечание: см. примечание к таблице 5.1.5

В нерастворимом осадке снега в окрестностях завода г. Топки образуют значимые корреляционные связи такие редкоземельные элементы, как La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta (r от 0,75 до 0,98; таблица 5.1.8). Значимые корреляционные связи в выборке нерастворимого осадка из района размещения завода г. Искитим образуются между La, Sm, Lu (r от 0,64 до 0,81; таблица 5.1.9).

Выборки нерастворимого осадка снега в районах размещения цементных заводов характеризуются наличием химических элементов, отражающих геохимическую специфику воздействия каждого из рассматриваемого завода.

Таблица 5.1.8 – Матрица коэффициентов парной корреляции содержания химических элементов в нерастворимом осадке снегового покрова в окрестностях цементного завода г. Топки (метод определения ИНАА)

	Na	Ca	Sc	Cr	Fe	Co	Zn	As	Br	Rb	Sr	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Hf	Ta	Hg	Th	U
Na	1,00																										
Ca	-0,84	1,00																									
Sc	0,62	-0,60	1,00																								
Cr	0,81	-0,79	0,86	1,00																							
Fe	0,45	-0,49	0,96	0,73	1,00																						
Co	0,54	-0,57	0,98	0,85	0,97	1,00																					
Zn	0,52	-0,56	0,80	0,77	0,80	0,84	1,00																				
As	-0,15	0,08	0,29	0,07	0,46	0,33	0,24	1,00																			
Br	-0,31	0,10	-0,37	-0,21	-0,31	-0,26	0,05	0,05	1,00																		
Rb	0,76	-0,52	0,59	0,71	0,49	0,58	0,76	-0,04	-0,05	1,00																	
Sr	0,19	0,00	0,45	0,26	0,54	0,51	0,55	0,49	0,05	0,57	1,00																
Sb	0,41	-0,51	0,79	0,74	0,82	0,86	0,91	0,28	0,10	0,64	0,62	1,00															
Cs	0,45	-0,41	0,64	0,64	0,62	0,67	0,87	-0,06	0,05	0,79	0,46	0,85	1,00														
Ba	0,84	-0,77	0,93	0,92	0,82	0,88	0,69	0,09	-0,42	0,68	0,36	0,68	0,57	1,00													
La	0,87	-0,81	0,80	0,81	0,70	0,74	0,57	0,18	-0,37	0,59	0,30	0,51	0,40	0,92	1,00												
Ce	0,75	-0,64	0,95	0,90	0,87	0,94	0,76	0,22	-0,37	0,68	0,48	0,72	0,58	0,96	0,86	1,00											
Nd	0,54	-0,65	0,88	0,70	0,92	0,86	0,77	0,41	-0,37	0,48	0,35	0,69	0,56	0,80	0,76	0,79	1,00										
Sm	0,56	-0,57	0,97	0,77	0,95	0,95	0,77	0,28	-0,42	0,55	0,46	0,75	0,61	0,90	0,76	0,90	0,92	1,00									
Eu	0,57	-0,60	0,97	0,87	0,95	0,99	0,87	0,28	-0,26	0,62	0,49	0,88	0,72	0,89	0,73	0,93	0,86	0,94	1,00								
Tb	0,50	-0,49	0,84	0,61	0,90	0,85	0,63	0,54	-0,31	0,43	0,58	0,62	0,39	0,78	0,80	0,85	0,85	0,84	0,81	1,00							
Yb	0,64	-0,65	0,97	0,82	0,93	0,93	0,79	0,24	-0,47	0,60	0,41	0,75	0,63	0,92	0,79	0,91	0,93	0,98	0,94	0,81	1,00						
Lu	0,55	-0,54	0,99	0,82	0,97	0,97	0,76	0,35	-0,42	0,55	0,45	0,77	0,62	0,90	0,75	0,92	0,89	0,97	0,96	0,84	0,97	1,00					
Hf	0,68	-0,64	0,98	0,87	0,91	0,96	0,74	0,22	-0,42	0,60	0,42	0,73	0,57	0,96	0,83	0,97	0,85	0,97	0,95	0,83	0,96	0,97	1,00				
Ta	0,65	-0,62	0,95	0,88	0,90	0,93	0,70	0,35	-0,31	0,54	0,38	0,70	0,50	0,91	0,82	0,96	0,80	0,86	0,92	0,85	0,88	0,93	0,94	1,00			
Hg	0,66	-0,03	0,14	0,26	0,26	0,26	0,49	-0,77	-0,13	0,77	0,89	0,43	0,31	0,26	0,26	0,60	-0,09	0,26	0,26	0,49	0,26	0,14	0,26	0,26	1,00		
Th	0,62	-0,61	0,99	0,87	0,95	0,98	0,79	0,28	-0,37	0,58	0,44	0,79	0,63	0,93	0,80	0,96	0,88	0,97	0,98	0,85	0,96	0,98	0,99	0,95	0,14	1,00	
U	0,54	-0,53	0,87	0,88	0,79	0,87	0,80	0,33	-0,16	0,54	0,31	0,73	0,57	0,77	0,64	0,85	0,72	0,79	0,87	0,63	0,79	0,85	0,84	0,88	0,37	0,87	1,00

Примечание: n = 15; критическое значение коэффициента корреляции 0,68 при доверительной вероятности 0,01; жирный шрифт – значимые корреляционные связи; Hg – метод ААСМ

Таблица 5.1.9 – Матрица коэффициентов парной корреляции концентраций химических элементов в нерастворимом осадке снегового покрова в окрестностях цементного завода г. Искитим (метод определения ИНАА)

	Na	Ca	Sc	Cr	Fe	Co	Zn	As	Br	Rb	Sr	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Hf	Ta	Hg	Th	U
Na	1,00																										
Ca	-0,51	1,00																									
Sc	0,09	0,25	1,00																								
Cr	0,45	-0,36	0,07	1,00																							
Fe	0,39	-0,07	0,76	0,54	1,00																						
Co	0,35	-0,12	0,86	0,30	0,86	1,00																					
Zn	0,57	-0,29	0,17	0,80	0,61	0,38	1,00																				
As	-0,27	0,44	0,42	0,29	0,26	0,20	0,18	1,00																			
Br	0,49	-0,53	-0,01	0,44	0,39	0,33	0,48	-0,19	1,00																		
Rb	0,28	-0,15	0,08	0,41	0,11	0,22	0,54	0,11	0,16	1,00																	
Sr	0,39	0,23	0,25	-0,23	0,29	0,30	-0,08	-0,35	0,20	-0,11	1,00																
Sb	-0,04	0,31	0,65	-0,21	0,29	0,39	-0,27	0,34	-0,14	-0,19	0,22	1,00															
Cs	0,03	0,26	0,11	0,00	-0,07	0,03	0,18	0,25	0,28	0,29	-0,08	0,29	1,00														
Ba	0,28	-0,09	0,38	0,33	0,63	0,48	0,47	0,25	0,33	-0,05	0,19	0,30	-0,02	1,00													
La	0,36	-0,01	0,85	0,32	0,89	0,88	0,47	0,21	0,29	-0,01	0,30	0,41	0,08	0,57	1,00												
Ce	0,28	-0,05	0,61	0,18	0,46	0,59	0,33	0,05	0,24	0,50	0,04	0,43	0,42	0,07	0,50	1,00											
Nd	-0,28	0,13	-0,06	-0,44	-0,06	-0,07	-0,35	-0,41	0,24	-0,44	0,40	0,03	-0,03	0,17	-0,04	-0,19	1,00										
Sm	0,82	-0,40	0,41	0,43	0,62	0,68	0,68	-0,10	0,47	0,35	0,29	-0,03	0,06	0,47	0,64	0,47	-0,17	1,00									
Eu	-0,41	0,41	0,28	-0,01	0,31	0,23	0,03	0,44	0,00	0,00	0,07	0,35	0,21	0,45	0,22	-0,03	0,12	-0,21	1,00								
Tb	0,28	0,03	0,18	0,35	0,49	0,22	0,66	0,19	0,13	0,19	0,16	-0,23	-0,13	0,53	0,44	-0,04	-0,18	0,42	0,27	1,00							
Yb	-0,25	0,29	0,71	0,01	0,53	0,46	0,01	0,52	-0,02	-0,07	0,06	0,69	0,01	0,55	0,50	0,33	0,20	-0,01	0,50	0,17	1,00						
Lu	0,61	-0,34	0,52	0,26	0,75	0,80	0,49	-0,11	0,48	0,16	0,48	-0,01	-0,17	0,45	0,71	0,30	-0,01	0,81	0,07	0,47	0,12	1,00					
Hf	0,20	-0,12	0,65	0,46	0,65	0,59	0,20	0,31	0,06	0,01	-0,02	0,63	-0,04	0,30	0,61	0,44	-0,26	0,20	0,14	-0,08	0,55	0,22	1,00				
Ta	0,20	-0,03	0,25	0,22	0,33	0,11	0,50	0,28	0,31	0,03	-0,17	0,14	0,28	0,44	0,34	0,36	0,03	0,33	-0,09	0,42	0,43	0,12	0,07	1,00			
Hg	0,23	-0,18	-0,24	0,09	-0,12	-0,18	0,09	-0,06	0,45	-0,22	-0,01	0,13	0,60	0,07	0,03	-0,12	0,07	0,03	0,10	-0,04	-0,22	-0,08	-0,02	0,11	1,00		
Th	0,47	-0,52	0,41	0,61	0,69	0,67	0,46	0,11	0,50	0,02	0,00	0,29	-0,04	0,66	0,63	0,26	-0,08	0,57	0,14	0,09	0,30	0,53	0,70	0,12	0,21	1,00	
U	-0,24	0,63	0,53	-0,22	0,29	0,14	-0,03	0,44	-0,31	-0,35	0,10	0,61	0,26	0,37	0,39	0,10	0,20	-0,12	0,37	0,17	0,64	-0,09	0,31	0,45	0,04	-0,01	1,00

Примечание: n = 16; критическое значение коэффициента корреляции 0,62 при доверительной вероятности 0,01; жирный шрифт – значимые корреляционные связи; Hg – метод ААСМ

В пробах нерастворимого осадка в районе расположения завода г. Топки выделены такие специфичные элементы как Cd, V, U, Sr, уровни накопления которых выше фона от 3 до 10 раз (таблица 5.1.10–5.1.12). Содержания этих элементов статистически достоверно высокое относительно выборки проб из района размещения завода г. Искитим. Выделены значимые корреляционные связи между U, Th, лантаноидами (La, Ce, Sm, Tb, Yb, Nd, Lu) и некоторыми тяжелыми металлами и металлоидами (r от 0,70 до 0,87), между Ca и Sr ($r = 0,70$) (таблица 5.1.8).

Таблица 5.1.10 – Геохимические ряды ассоциаций химических элементов и суммарный показатель загрязнения (Z_c) в районе размещения цементного завода г. Топки относительно фона

Метод определения	Геохимический ряд	Z_c
ИНАА	Ca _{22,5} – U _{9,9} – Yb _{6,9} – La _{6,0} – Tb _{5,1} – Sm _{4,4} – Sr _{3,7} – Ce _{3,3} – Ba _{2,9} – Na _{1,9} – Ta _{1,7} – Zn _{1,5} – Th _{1,4} – Lu _{1,1} – Fe _{1,1} – Cs _{1,0} – Hf _{1,0} – Co _{0,9} – Sb _{0,9} – Nd _{0,8} – Sc _{0,7} – Br _{0,6} – Cr _{0,5} – As _{0,5} – Rb _{0,5} – Eu _{0,5} – Hg _{0,1}	59
ИСП-МС	Ca _{32,6} – Cd _{6,5} – V _{4,0} – Tl _{3,9} – Sr _{3,3} – In _{3,2} – Ge _{3,0} – Cs _{2,8} – Mn – Mg _(2,2) – Li _{2,1} – As _{2,0} – Fe – Co _(1,7) – Zn – Sc _(1,6) – Pb _{1,5} – Zr _{1,7} – Mo – Lu _(1,3) – Tm – Y _(1,2) – Ho _{1,1} – Hg _{1,0} – Tb – Er – Yb – Gd – Sm _(1,0) – Pr – Be – U – Bi – Ce – Cr – Dy – Al – Nd – Nb _(0,9) – Ga – Eu – Th – La – Ba _(0,8) – Rb – Ti – Si _(0,7) – Cu – W _(0,6) – Se _{0,5} – P – Ta _(0,4) – Na – Ni – Sn – Sb _(0,1)	60

Примечание: нижние индексы – значения K_c ; жирным шрифтом выделены химические элементы со значениями $K_c \geq 1,5$; фон – см. таблицы 3.3.2 и 3.3.3; Hg – метод ААСМ

В пробах из зоны влияния завода г. Искитим специфичными элементами являются Co, Hg, Zn, Sb, Mo, As, содержание которых выше фона от 2,5 до 6 раз. Кроме того, концентрации данных металлов и металлоидов статистически достоверно высокие в выборке для проб из окрестностей завода г. Искитим в сравнение с выборкой для завода г. Топки. Установлены корреляционные связи между парами элементов: Co–As ($r = 0,57$); Mo – As ($r = 0,58$); Mo – Sb ($r = 0,85$), La–Co ($r = 0,88$), Sm–Yb ($r = 0,81$), Zn–Tb ($r = 0,66$), Zn–Sm ($r = 0,68$). Следует отметить, что в нерастворимом осадке выделены изоморфная (36,1 %), сульфидная (11,2 %) и физически свободная (11,3 %) формы нахождения ртути.

Районы размещения цементных заводов г. Топки и г. Искитим характеризуются средним и высоким уровнями загрязнения химическими элементами по значениям суммарного показателя загрязнения (таблица 5.1.10–5.1.11).

Таблица 5.1.11 – Геохимические ряды ассоциаций химических элементов и суммарный показатель загрязнения (Z_c) в районе размещения цементного завода г. Искитим относительно фона

Метод определения	Геохимический ряд	Z_c
ИНАА	Ca_{21,3} – Hg_{5,4} – Tb_{4,7} – Yb_{4,5} – Zn_{4,2} – Sb_{3,2} – La_{2,9} – Sm_{2,8} – Ce_{2,0} – Sr_{1,7} – U_{1,6} – Fe_{1,2} – Cr_{1,1} – Ba_{1,1} – Co_{1,0} – Lu_{1,0} – As_{0,9} – Cs_{0,8} – Ta_{0,8} – Na_{0,7} – Sc_{0,7} – Th_{0,6} – Hf_{0,5} – Nd_{0,4} – Eu_{0,4} – Br_{0,4} – Rb_{0,3}	44
ИСП-МС	Ca_{45,9} – Hg_{5,8} – Co_{5,6} – Zn_{4,7} – Tl_{4,2} – Mo_{3,0} – Sb – As – Cd_(2,5) – Cr – Be – Mg_(1,7) – Cs – In_(1,6) – Sr_{1,5} – Mn – Pb_(1,4) – V – Fe_(1,3) – Cu_{1,0} – Se_{0,8} – Y – Ti – Al_(0,7) – Lu – Sc – Eu – Li – Yb – Er – Tb – Tm – Si – Gd – U – Dy – Ho_(0,6) – Bi – Sm – Ge – Nd – Zr – Pr – La – Hf – Rb – P_(0,5) – Ce – Ba – Ga – K – Ta_(0,4) – Th – W – Na_(0,3) – Sn – Nb – Ni_(0,2)	72

Примечание: см. таблицу 5.1.9

В результате проведения кластерного анализа установлены ассоциации между химическими элементами по наивысшим мерам сходства парных коэффициентов корреляции Пирсона r . Дендрограммы корреляционных матриц содержаний химических элементов в пробах представлены на рисунках 5.1.3–5.1.4. Согласно справочнику по наилучшим доступным технологиям (ИТС-6, 2022), в составе выбросов цементных заводов могут содержаться металлы Ba, Be, Cr, As, Ni, Al, Ca, Fe, Mn, Cu, Ag, V, Hg, Cd, Pb, Tl, Te, Se и их соединения, отражающие специфику влияния заводов.

На дендрограммах корреляционных матриц в нерастворимом осадке из окрестностей цементного завода г. Топки (рисунок 5.1.3) выделены ассоциации [Tb-Sm] как общих индикаторных элементов в составе проб, а также ассоциации [Sb-Ni], [Cr-V]-As, которые по справочнику наилучшим доступных технологий являются характерными для выбросов цементного производства. В квадратных скобках указаны более значимые связи между химическими элементами выделенной ассоциации.

На дендрограмме корреляционной матрицы химических элементов в нерастворимом осадке из района размещения цементного завода г. Искитим выделяются ассоциации элементов [As-Co], [Sb-U]-Yb, установленные как специфичные элементы в пробах, а также ассоциации [Zn-Cr], [Cd-K], [V-Na], [Pb-Tl], [Sb-Cu], присутствующие в выбросах цементных заводов по справочнику НДТ (рисунок 5.1.4).

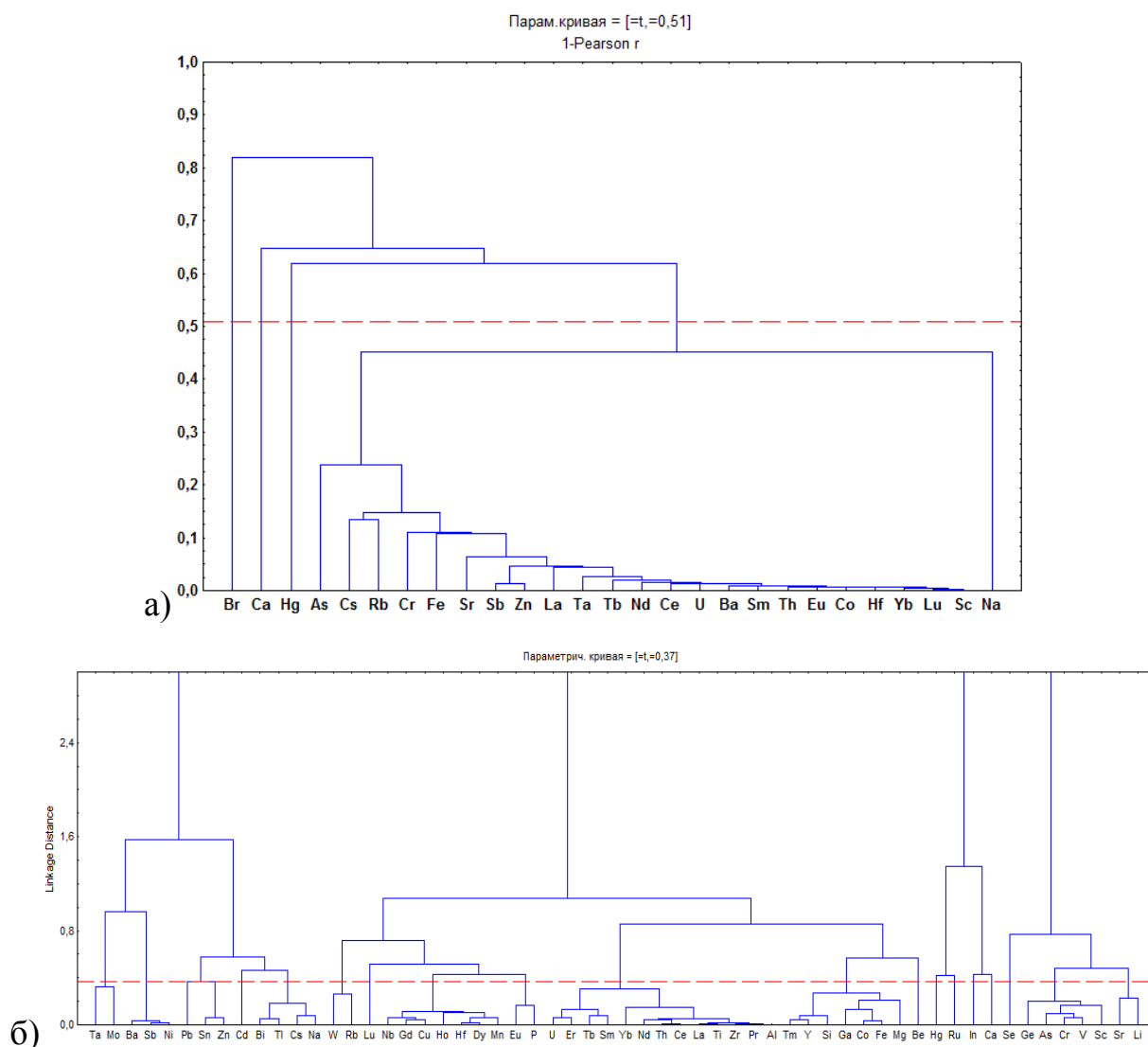


Рисунок 5.1.3 – Дендрограмма корреляционной матрицы геохимического спектра элементов в нерастворимом осадке из окрестностей цементного завода г. Топки: а) метод ИНАА; ($n=15$, $1-r_{0,05} = 0,51$); б) метод ИСП-МС ($n=10$, $1-r_{0,05} = 0,39$)

Из приведенных дендрограмм видно, что Са не вступает в ассоциации с другими химическими элементами, что, вероятно, связано с его

преобладанием над ними. Наличие геохимических ассоциаций элементов в нерастворимом осадке, которые являются маркерными для выбросов цементного производства по справочнику НДТ, указывают на поступление продуктов техногенеза в окружающую среду от заводов и подтверждают наши результаты по специфичным элементам, выявленных в нерастворимом осадке.

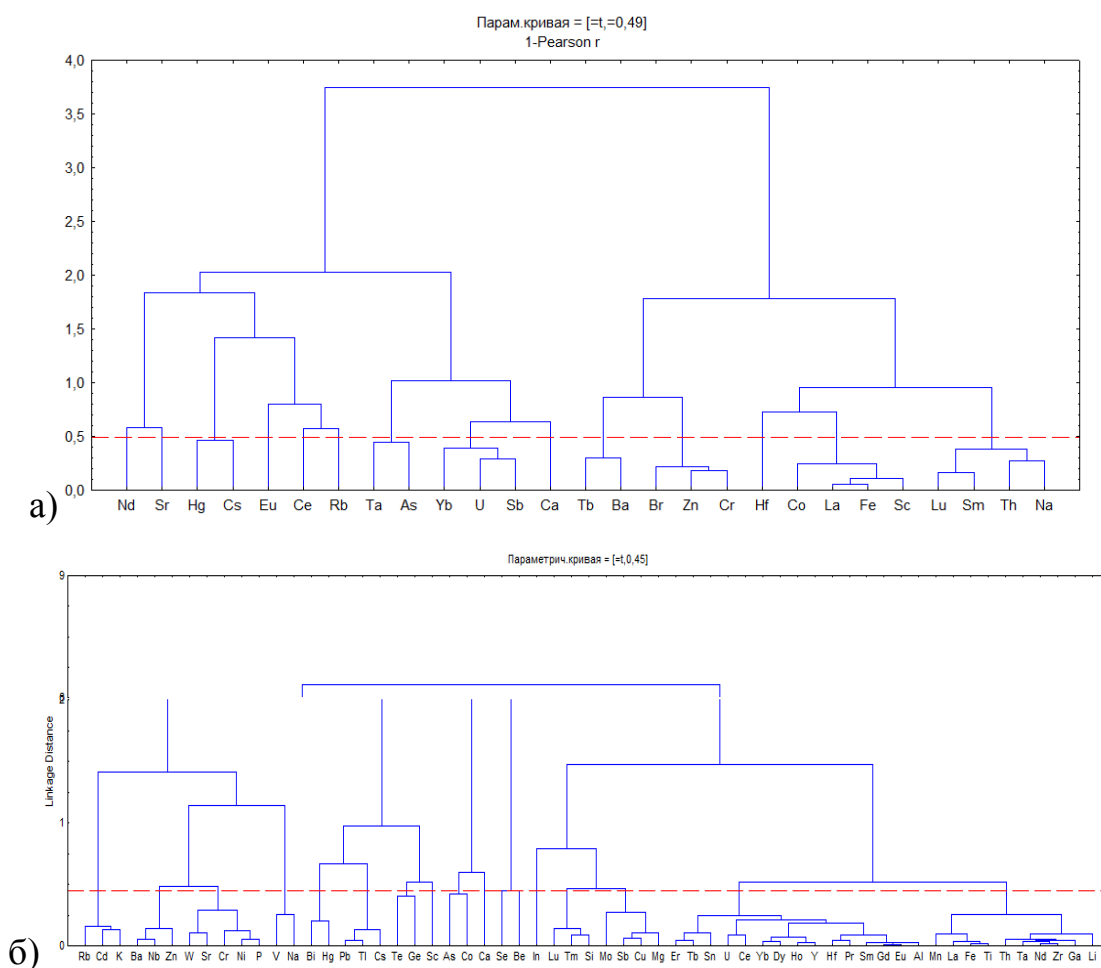


Рисунок 5.1.4 – Дендрограмма корреляционной матрицы геохимического спектра элементов в нерастворимом осадке из окрестностей цементного завода г. Искитим: а) метод ИНАА (n=16, $1-r_{0,05} = 0,49$); б) метод ИСП-МС (n=11, $1-r_{0,05} = 0,45$)

Факторным анализом определено, что в нерастворимом осадке из района размещения завода г. Топки «Фактор 1» обеспечивает 75,3 % дисперсии распределения La, Ce, Sm, Tb, Yb, U, Sr (рисунок 5.1.5; таблица 5.1.12). «Фактор 1» определяет 33,6 % дисперсии La, Sm, Co, Zn в

нерастворимом осадке в окрестностях цементного завода г. Искитим (рисунок 5.1.5; таблица 5.1.12). Элементы, связанные с фактором 1 отражают геохимические особенности нерастворимого осадка.

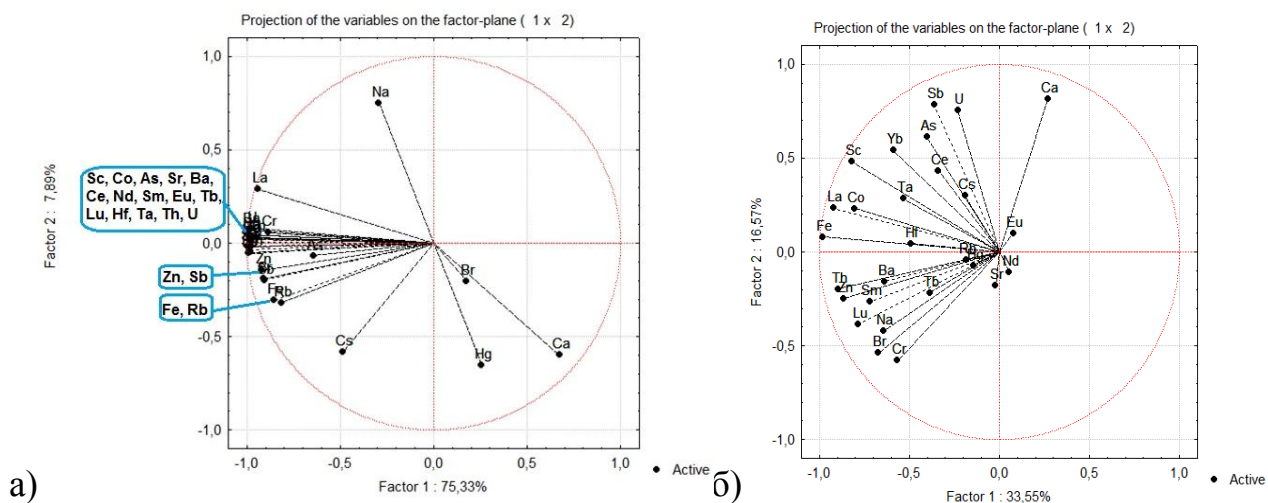


Рисунок 5.1.5 – Круговые диаграммы факторных нагрузок химических элементов в пробах из района расположения цементных заводов: а) г. Топки; б) г. Искитим

На «Фактор 2» приходится 16,6 % дисперсии содержаний химических элементов, наибольшее влияние данного фактора распространяется на Sb, Yb в нерастворимом осадке в окрестностях цементного завода г. Искитим. Действие «Фактора 2» (7,9 %) в нерастворимом осадке в районе завода г. Топки осуществляется только на Ca и проявляется в отрицательной связи.

«Фактор 3» не оказывает влияния на общие и специфичные элементы рассматриваемых территорий. «Фактор 4» влияет на 8,6 % дисперсии Yb в нерастворимом осадке в районе расположения завода г. Искитим.

Геохимическая специализация нерастворимого осадка снега в районах расположения цементных заводов может быть обусловлена составом промышленной пыли, применением сырьевых материалов и корректирующих добавок для производства цемента, которые могут определять дальнейший состав выбросов и их поступление в окружающую среду. Детально данная взаимосвязь представлена в главе 5.3.

Таблица 5.1.12 – Значения факторных нагрузок химических элементов в пробах из района расположения цементных заводов факторов

Терр-ия	Цементный завод г. Топки				Цементный завод г. Искитим			
Эл-т	Ф 1	Ф 2	Ф 3	Ф 4	Ф 1	Ф 2	Ф 3	Ф 4
<i>d</i>	75,3	7,9	6,6	4,1	33,6	16,6	9,5	8,6
Na	0,1	1,0	-0,04	0,03	0,9	-0,2	-0,1	-0,2
Ca	-0,5	-0,9	0,005	-0,01	-0,6	0,7	-0,01	-0,2
Sc	1,0	0,2	0,1	0,1	0,6	0,8	0,1	-0,1
Cr	0,8	0,4	0,3	0,1	0,6	-0,3	0,02	0,5
Fe	0,9	-0,1	0,3	0,1	0,8	0,5	0,1	0,2
Co	1,0	0,2	0,1	0,1	0,7	0,5	0,3	0,0
Zn	0,9	0,1	0,2	-0,1	0,8	0,1	0,2	0,5
As	0,8	-0,2	-0,4	-0,3	0,0	0,6	0,6	0,2
Br	-0,1	-0,04	0,03	-0,9	0,8	-0,2	-0,2	0,3
Rb	0,7	0,2	0,6	0,0	0,2	-0,1	0,6	-0,1
Sr	1,0	-0,04	0,1	-0,1	0,1	-0,004	-0,7	-0,1
Sb	0,9	0,1	0,2	-0,2	0,1	0,8	-0,02	-0,4
Cs	0,4	0,004	0,9	0,05	0,1	0,4	-0,1	-0,2
Ba	0,9	0,3	0,1	-0,01	0,4	0,2	-0,1	0,7
La	0,8	0,5	0,02	0,1	0,8	0,6	0,01	0,03
Ce	0,9	0,3	0,2	0,1	0,3	0,4	0,2	-0,5
Nd	1,0	0,2	0,01	-0,01	-0,1	0,1	-0,7	0,3
Sm	1,0	0,2	0,2	0,1	0,8	0,001	0,1	-0,1
Eu	0,9	0,2	0,1	0,1	-0,1	-0,1	0,5	-0,1
Tb	1,0	0,2	0,1	0,1	0,2	0,03	0,1	0,7
Yb	1,0	0,2	0,1	0,2	0,2	0,8	0,03	0,4
Lu	1,0	0,1	0,1	0,1	0,8	0,0	-0,1	0,3
Hf	1,0	0,2	0,1	0,1	0,5	0,2	0,2	-0,2
Ta	1,0	0,2	0,1	-0,01	0,3	0,4	0,4	0,3
Hg	-0,3	-0,3	0,7	-0,2	0,2	0,1	-0,4	-0,1
Th	0,9	0,2	0,1	0,2	0,9	0,2	0,01	0,2
U	1,0	0,2	-0,005	0,01	-0,1	0,9	-0,2	0,1

Примечание: Ф – фактор; d – дисперсия; жирным выделены химические элементы, на которых осуществляется влияние рассматриваемого фактора при $p > 0,7$

Следует отметить, что некоторые химические элементы в нерастворимом осадке, выделенные нами как геохимические индикаторы влияния цементных заводов, соотносятся с данными других исследователей, изучающих компоненты природной среды в районах расположения цементных производств, а также цементной пыли и цемента. Например, в пробах почв из окрестностей цементного завода в г. Новороссийске установлено превышение максимальных средних над минимальными содержаниями по 8 химическим элементам: Pb (в 4,5 раза), Sr (1,7), Ag (2,2),

Cu (1,7), Zn (2,5), Ga (1,5), Sn (1,6), Yb (1,5) (Пашкевич, Алексеенко, 2015). По данным Ю.С. Саета с соавторами (Геохимия..., 1990) почвы в окрестностях цементных заводов содержат повышенные содержания Hg, Sr, Zn, Mo, Co, Ni, Cu. В нерастворимом осадке и растительности (мхи и лишайники) около цементного завода в Якутии обнаружены повышенные содержания V, Cr, Pb, Co, Zn (Соромотин, 2008).

Согласно оценкам Global Mercury Assessment (2018 г.), одним из источников поступления Hg в окружающую среду является цементная промышленность, на долю которой приходится до 10,5 % выбросов ртути в атмосферный воздух. Результаты о концентрациях ртути в нерастворимом осадке, полученные нами в районе размещения завода г. Искитим, соотносятся с ранее проведёнными работами по ртутной нагрузке в этом районе (Сыщевич, 2014). Высокие содержания ртути обнаружены в пробах почвы, сосновой хвои, коры и кольцах деревьев, отобранных в 0,5 км от цементного завода китайского города Урумчи (Huhu et al., 2019). К возможным источникам ртути относят железосодержащие добавки (49–56 % ртути в пиритных огарках), а также глинистые и карбонатные породы (Янин, 2004).

Пыль цементного производства при обжиге и помоле концентрирует Sb, Zn, W, Bi, Sn, Tl, Cu, Mo, Ba, Sc, Ag (Геохимия..., 1990). По данным Е.Г.Язикова (2006 г.) элементный состав цементной пыли представлен повышенными концентрациями относительно фона U (25), Yb (22), Ba (20), Ca (18,3), Hf (15), Sr Tb (10), La (8,9), Ta (7,5), Sm (7,5), Ce (6,9) Th (4,3), Na (3,3). Большая доля La, Ce, Eu и Yb сосредоточена в ее немагнитной фракции.

Дисперсный состав цементной пыли характеризуется высоким содержанием тяжелых металлов (Cd – 0,75–420; Pb 20–4280; Zn 180– 2460; Cr 10–190 мг/кг). Пробы пыли после очистки обогащены преимущественно Zn, Pb, и Cd, Mn и Sr (Хоботова, 2005).

5.2 Особенности элементного состава гранулометрических фракций нерастворимого осадка

Элементный состав гранулометрических фракций (40–100, 20–40 и <20 мкм) нерастворимого осадка снега в зонах влияния цементных заводов г. Топки и г. Искитим представлен на рисунке 5.2.1. и таблице 5.2.1– 5.2.2.

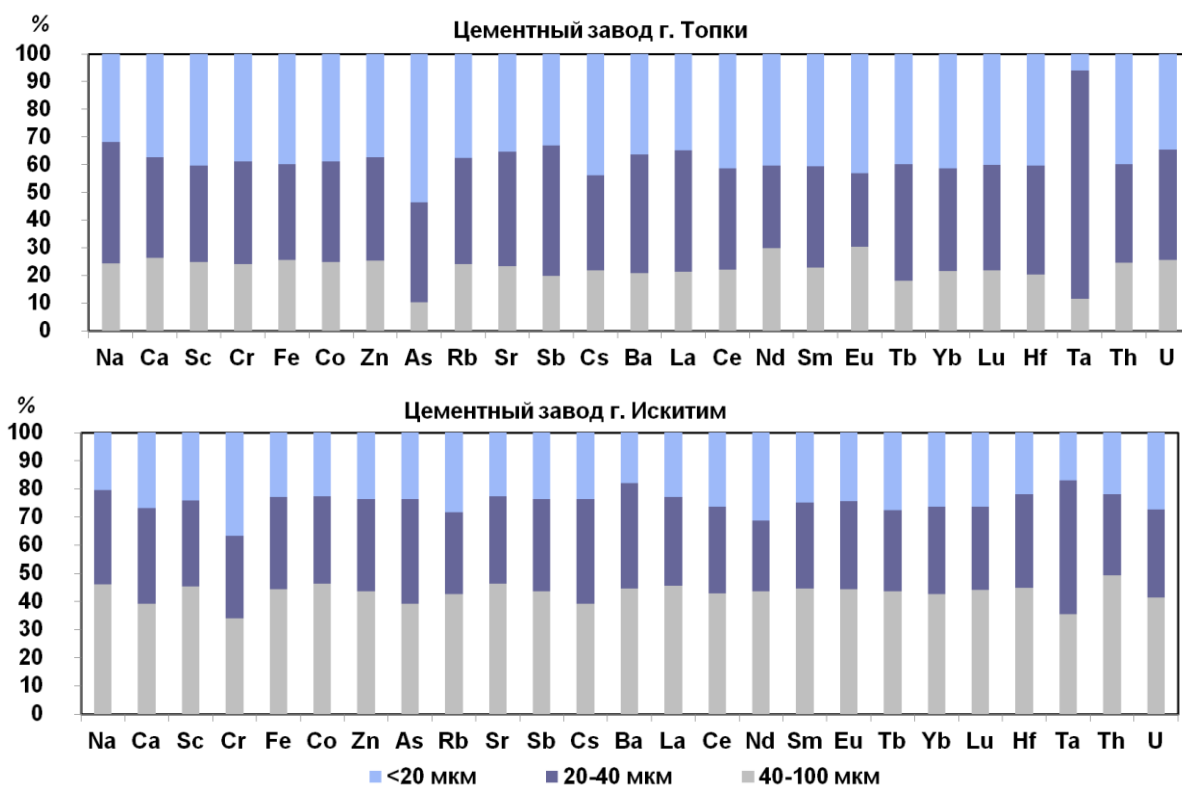


Рисунок 5.2.1– Распределение химических элементов по гранулометрическим фракциям (40–100, 20–40 и <20 мкм) в нерастворимом осадке снегового покрова в зонах влияния цементных заводов

В гранулометрическом составе нерастворимого осадка в окрестностях завода г. Топки от 12 до 30 % приходится на фракцию 40–100 мкм; от 27 до 82 % – 20–40 мкм, от 6 до 54 % – <20 мкм. Основная масса элементов, характеризующие геохимические особенности состава нерастворимого осадка снега (раздел 5.1), сосредоточена в среднем на 23 % в более крупных частицах (40–100 мкм), на 39 % (Sr, La, Tb, U) и 38 % (Ca, Ce, Sm, Yb) в мелких фракциях размерами 20–40 и <20 мкм, соответственно (рисунок 5.2.1).

Таблица 5.2.1 – Содержания химических элементов (мг/кг) и коэффициент обогащения (КО) во фракциях нерастворимого осадка снегового покрова из района расположения цементного завода г. Топки

Фракция	40-100 мкм				20-40 мкм				<20 мкм			
Эл-т	Среднее	Мин	Макс	КО	Среднее	Мин	Макс	КО	Среднее	Мин	Макс	КО
Na	24,3	9	16	0,3	43,9	13,1	30,6	0,3	31,8	12,3	22,4	0,2
Ca	26,3	11,7	14,2	42,4	36,4	10,6	22,8	35,1	37,3	13,3	26,3	33,9
Sc	24,9	8,2	18,6	0,9	34,8	10,1	23,7	0,8	40,3	17	31,9	0,9
Cr	24	13,9	28,1	2,9	37,1	18,2	53,5	3,4	38,9	24,5	48,9	3,2
Fe	25,5	13,7	24,4	2,6	34,7	15,1	44,9	2,9	39,8	22,9	45,4	3
Co	24,9	11,3	21,2	2,2	36,4	12,9	34,2	2,4	38,8	19,7	37,6	2,2
Zn	25,3	22,1	26,7	16,4	37,3	23,5	59,3	17,2	37,3	25,9	53,1	15,1
As	10,2	18,2	23,3	3,5	36,3	17,5	226	4,2	53,5	20,5	365,5	4,2
Rb	24,1	14,8	18,9	1,6	38,2	11	39,8	1,3	37,6	19,9	35,7	1,1
Sr	23,4	10,1	14,7	6	41,1	10,5	31,7	6	35,4	14,7	24,9	4,9
Sb	19,7	10,3	27,7	9,2	47,2	27,9	65,9	16,9	33,1	18,3	51,2	13,9
Cs	21,8	7,4	16,8	3,3	34,4	8,6	24,7	3,9	43,8	16,8	29,1	4,4
Ba	20,7	5,7	14,4	0,7	42,8	10	30,3	0,9	36,4	12,6	22,5	0,7
La	21,2	6,8	16,4	1,1	44	16,5	31,6	1,3	34,8	14,5	27,2	1,1
Ce	22,1	8,8	24,8	2,1	36,6	12,4	42,9	2,2	41,3	21,6	52,4	2,2
Nd	29,7	6,1	34,3	1,4	29,9	11,7	26,2	1,4	40,4	15,7	43,4	1,5
Sm	22,9	8,3	24,6	1,5	36,4	11,6	32,6	1,6	40,7	21	36,4	1,6
Eu	30,2	6,1	30	1,4	26,8	0,7	29,9	1,3	43	12,6	44,7	1
Tb	18	8,8	12,4	1	42,1	5,5	48,4	1,3	39,9	9,5	39,8	1,1
Yb	21,4	7	17,1	1,6	37,2	10,7	28,2	1,8	40,3	17,8	36,7	1,8
Lu	21,7	7,4	17,9	1	38,3	11,5	30,1	1,2	40	18,6	33	1,1
Hf	20,4	9,4	13,3	1,6	39,3	14,2	33,5	1,6	40,3	17,2	32,1	1,4
Ta	11,6	4,2	29	0,4	82,4	4,6	440	3,2	6	1	15,7	0,2
Th	24,5	8,7	18,1	1,3	35,7	10,7	24,4	1,3	39,9	17,3	32,4	1,3
U	25,5	9,9	18,1	2	40	13,1	33,9	2,4	34,5	14,4	27,4	1,8

Примечание: Na, Ca, Fe – в %; жирным выделены общие и специфичные химические элементы

Пробы нерастворимого осадка из района расположения цементного завода г. Искитим характеризуются распределением химических элементов на 34–49% во фракции размерами 40–100 мкм, 25–48 % и 17–37 % во фракциях 20–40 и <20 мкм, соответственно. Среднее содержание общих и специфичных элементов во фракции 40-100 мкм составляет 43 % (Ca, La, Ce, Sm, Tb, Yb, Co, Zn, As, Sb), во фракции 20–40 мкм – 32 %, < 20 мкм – 25% (рисунок 5.2.1).

Таблица 5.2.2 – Содержания химических элементов (мг/кг) и коэффициент обогащения (КО) во фракциях нерастворимого осадка снегового покрова из района расположения цементного завода г. Искитим

Фракция	40-100 мкм				20-40 мкм				<20 мкм			
Эл-т	Средне е	Ми н	Мак с	КО	Средне е	Ми н	Мак с	КО	Средне е	Ми н	Макс	КО
Na	46	16,4	37,1	0,1	33,7	13	21,2	0,2	20,3	2,9	14,7	0,1
Ca	39,1	16	30,5	27,5	34,1	11,5	24	37,1	26,8	3	18,7	34,5
Sc	45,2	13,8	31,9	1,2	30,6	9,6	16,6	1,1	24,2	3,2	17,3	1,2
Cr	34	7,3	22,2	2,1	29,2	7,3	29,2	2,6	36,8	1,7	36,6	3,9
Fe	44,4	16,2	39,6	2	32,8	11,8	28,8	2,1	22,9	4,8	19,3	2,0
Co	46,4	10,1	33,3	2,3	30,9	8,8	20,6	2,3	22,7	3,5	16,8	2,3
Zn	43,7	17,8	39,7	25,3	32,7	12,2	29,9	27,7	23,5	3,4	19,3	25,4
As	39,2	8,4	50,1	3,6	37,3	8,4	62,3	4,6	23,5	3,3	37,3	4,0
Rb	42,6	12,8	31,5	0,4	29,2	9,6	25,6	0,4	28,2	2,2	28,3	0,5
Sr	46,4	12,9	209	2,2	30,9	12,8	126,7	2,8	22,7	2,6	251,7	3,2
Sb	43,7	19,4	35,5	34,6	32,7	10,4	2,2	34,8	23,5	3	22,8	29,7
Cs	39,2	9,3	31	1,4	37,3	12,2	17	1,7	23,5	4,1	20,2	2,2
Ba	44,7	11,8	73,1	0,4	37,3	8,6	72,3	0,5	18	5,9	15,7	0,5
La	45,5	14,6	37	0,9	31,5	11,6	21,6	0,9	23	3,8	18,5	0,9
Ce	42,8	13,9	37,3	1,5	30,9	10	29,7	1,5	26,3	3,1	24,5	1,6
Nd	43,6	12,5	48,3	1,1	25,2	1,3	26,2	1	31,3	1,2	40,4	1,1
Sm	44,7	14,8	51,8	1,2	30,4	15,4	22,8	1,3	24,9	3,2	29,3	1,3
Eu	44,3	6,1	33,2	1,1	31,3	9,2	16,5	1,2	24,4	4,7	15,8	1,3
Tb	43,5	4,8	57,6	0,9	29	10,1	33	1,1	27,4	3	34,5	1,1
Yb	42,7	13,7	33,7	1,2	31	9,6	17,2	1,3	26,3	2,7	18,9	1,3
Lu	44,2	9,6	34,2	0,8	29,6	9,4	15	0,9	26,2	1,9	19,4	0,9
Hf	44,7	11,4	29,8	0,8	33,5	10,8	23,2	0,9	21,8	1,7	18	0,6
Ta	35,5	1,9	43	0,1	47,6	1,5	53,7	0,3	16,6	2,6	15,4	0,2
Th	49,3	14,8	37,4	0,8	28,8	10,8	20,5	0,7	21,9	3,5	18,3	0,7
U	41,3	34,1	375	1	31,3	20,2	216,2	1,3	27,4	11,1	288,6	1

Примечание: см. таблицу 5.2.1

Распределение содержания химических элементов в нерастворимом осадке из районов расположения цементных заводов по изучаемым фракциям отличается. Фракции 20–40 и <20 мкм проб нерастворимого осадка из зоны влияния завода г. Топки наиболее обогащены химическими элементами в отличие от фракции 40-100 мкм. Во фракции 20–40 мкм преимущественно концентрируются Na, Rb, Sr, Sb, Ba, La, Tb, Ta, U; во фракции <20 мкм – Ca, Sc, Cr, Fe, Co, Zn, As, Cs, Ce, Nd, Sm, Eu, Yb, Lu, Hf, Th. Во фракции 40–100 мкм нерастворимого осадка из окрестностей завода г. Искитим в основном сосредоточен изучаемый спектр элементов, за исключением Ta и Cr.

Во фракциях 40–100, 20–40, >20 мкм нерастворимого осадка определена степень обогащения их общими и специфичными элементами относительно состава верхней части континентальной земной коры по значениям коэффициента обогащения (КО) (таблица 5.2.1–5.2.2; рисунок 5.2.2).

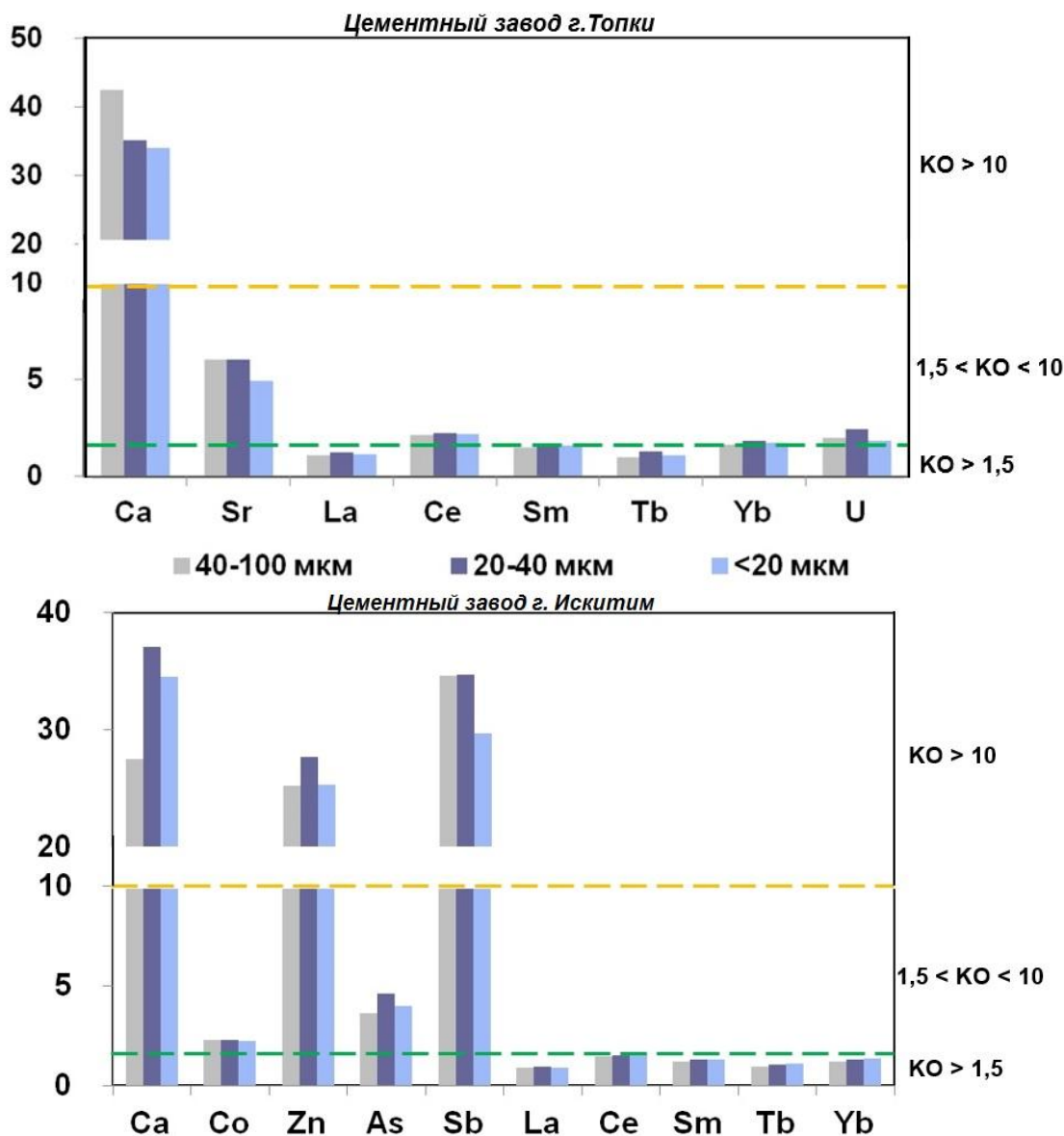


Рисунок 5.2.2 – Коэффициент обогащения (КО) общих и специфичных элементов, выделенные в качестве индикаторов состава нерастворимого осадка снега районах размещения цементных заводов, в гранулометрических фракциях (40–100, 20–40 и <20 мкм)

Фракции нерастворимого осадка снега из зон влияния изучаемых заводов обогащены Ca, Sr, Ce, U, Co, Zn, As, Sb ($КО > 2$), что указывает на

поступление данных химических элементов от техногенных источников. Для La, Sm, Tb, Yb ($KO < 2$) преобладают природные источники поступления, вероятно, природные сырьевые компоненты, используемые при производстве цемента.

По значениям КО выделено три группы химических элементов по градации Н.С. Касимова с соавторами (2012 г.): $KO > 10$ – сильно концентрирующиеся; $1,5 < KO < 10$ – концентрирующиеся; $KO < 1,5$ – обедненные химическими элементами (рисунок 5.2.2). Так, во всех рассматриваемых фракциях нерастворимого осадка из зоны влияния завода г. Топки сильно концентрируется Ca (значения КО от 34 до 42); к концентрирующимся элементам относятся Sr, Ce, Sm, Yb, U (КО от 2 до 6). Во фракциях нерастворимого осадка в районе размещения завода г. Искитим сильно концентрирующимися элементами являются Ca, Zn, Sb (значения КО от 25 до 37); As, Co и Se концентрируются во всех фракциях (КО от 1,5 до 4,6).

5.3 Геохимические связи между составом нерастворимого осадка снегового покрова и сырьевыми материалами, используемыми при производстве цемента

Некоторыми учеными, как отмечалось выше, установлены геохимические особенности компонентов природной среды из окрестностей цементных заводов отечественными (Соромотин, 2008; Рапута и др., 2011; 2014; 2017; 2019; Казакова, 2014; Исабекова, 2014; Пашкевич и Алексеенко, 2015; Турбина, 2016; Королев, 2017; Kholodov et al., 2018) и зарубежными исследованиями (Baby et al., 2008; Huhu et al., 2019; Kozłowski et al., 2018; Olatunde, 2020; Blois, 2021). При этом малоизученным остается вопрос влияния добавок, используемых при производстве цемента, на химический состав компонентов природной среды, в частности снегового покрова, в районах расположения цементных заводов.

Корректирующие добавки, используемые для производства цемента, разделены с учётом нормативных требований на несколько групп:

техногенные, природные и сырьевой карбонатный компонент, виды которых для заводов г. Топки и г. Искитим приведены в таблице 2.3.1.

По результатам факторного анализа (рисунок 5.1.5; таблица 5.1.12), выделены факторы 1 и 2, условно обозначенные как «факторы корректирующих добавок», которые обуславливают геохимическую специфику состава нерастворимого осадка в районах размещения заводов.

Наличие геохимических связей между содержанием элементов в нерастворимом осадке и техногенными, природными добавками и сырьевым карбонатным компонентом подтверждается коэффициентами корреляции Пирсона (r) (таблица 5.3.1–5.3.2).

В системе «нерастворимый осадок снегового покрова – техногенные добавки» для большинства химических элементов, в том числе для геохимических индикаторов влияния заводов, установлены значимые r , которые изменяются от 0,55 до 1 при нижней критической границе $r = 0,46$. В пробах нерастворимого осадка в районе размещения завода г. Топки выделены корреляционные связи значения для Ca, La, Ce, Sm, Tb, Yb; в районе расположения завода г. Искитим – Ca, La, Ce, Sm, Yb, Sb, Co, Zn, As.

В системе «нерастворимый осадок снегового покрова – природные добавки» при нижней критической границе r , равной 0,60, выделены наиболее высокие r , характерные для Co, Zn, Sb в выборке нерастворимого осадка в районе завода г. Топки, для Na, Sc, Co, Yb – завода г. Искитим.

Система «нерастворимый осадок снегового покрова – сырьевой карбонатный компонент» характеризуется наличием значимых корреляционных связей для Ca, Sc, Fe, Co, Zn, As, Rb, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Hg, Th в пробах в районе расположения завода г. Топки; Ca, Sc, Co, As, Br, Sr, La, Sm, Yb, Ta, Hg, U – завода г. Искитим.

Детально рассмотрим взаимосвязь содержаний общих и специфичных элементов, представляющие геохимические особенности состава нерастворимого осадка снега из окрестностей цементных заводов, с

химическим составом корректирующих добавок, применяемых при производстве цемента, и промышленной пыли.

Таблица 5.3.1 – Коэффициенты корреляции Пирсона (r) содержания химических элементов в системе «нерастворимый осадок снегового покрова (НОСП) – корректирующие добавки» для выборки проб из зоны влияния цементного завода г. Топки

Элемент	Величина r в системах		
	НОСП – техногенные добавки	НОСП – природные добавки	НОСП – сырьевой карбонатный компонент
Na	-0,16	0,42	-0,23
Ca	-0,69	0,15	0,49
Sc	0,61	-0,03	-0,97
Cr	0,33	0,48	-0,42
Fe	-0,80	0,8	-0,78
Co	-0,91	0,89	-0,90
Zn	-1,0	0,65	0,98
As	0,40	-0,29	0,46
Br	-	-	0,18
Rb	0,95	-0,36	-0,95
Sr	0,33	0,53	-0,04
Sb	-0,86	0,87	-0,34
Cs	0,76	-0,37	-0,40
Ba	-0,55	0,16	-0,42
La	0,95	-0,06	-0,96
Ce	0,97	-0,23	-0,81
Nd	0,88	0,19	-0,97
Sm	0,98	-0,02	-0,90
Eu	0,76	-0,12	-1,0
Tb	0,94	0,18	-0,83
Yb	0,56	-0,05	-0,83
Lu	0,52	-0,01	-0,73
Hf	0,98	-0,04	-0,22
Ta	-1,0	0,24	-0,33
Hg	0,86	0,13	-0,76
Th	0,99	-0,12	-0,90
U	0,39	0,12	-0,36

Примечание: «-» - не обнаружено; нижняя критическая граница $r = 0,44$ при $p < 0,05$; жирный шрифт – статистически значимые r

Общим индикатором влияния рассматриваемых цементных заводов в нерастворимом осадке является Ca, поступление которого в окружающую среду со стороны цементных заводов обусловлено применением известняка, как основного сырьевого компонента для производства цемента, а также ряда

добавок, содержащих Са в больших концентрациях (шлак, флюоритовая руда, гипс). Коэффициенты парной корреляции Пирсона между составом нерастворимого осадка, сырьевого карбонатного компонента и добавок с преобладающим содержанием Са показали значимые корреляционные связи: от 0,49 до 0,88 при $p < 0,05$ и нижней границе $r = 0,44$ (рисунок 5.3.1).

Таблица 5.3.2 – Коэффициенты корреляции Пирсона (r) содержания химических элементов в системе «нерастворимый осадок снегового покрова (НОСП) – корректирующие добавки» для выборки проб из зоны влияния цементного завода г. Искитим

Элемент	Величина r в системах		
	НОСП – техногенные добавки	НОСП – природные добавки	НОСП – сырьевой карбонатный компонент
Na	0,63	-0,87	-0,43
Ca	0,88	0,15	-0,74
Sc	0,99	0,76	0,83
Cr	-0,7	-0,28	-0,08
Fe	-1,00	0,46	0,24
Co	-0,6	0,85	0,92
Zn	-0,94	-0,02	0,21
As	-0,71	-0,34	0,97
Br	-0,99	-0,39	-0,48
Rb	0,86	0,25	0,43
Sr	-1,00	0,29	0,98
Sb	0,79	0,59	0,03
Cs	0,04	0,22	-0,20
Ba	-0,82	0,54	0,32
La	0,90	0,36	0,64
Ce	0,50	-0,36	0,10
Nd	-0,71	0,17	-0,21
Sm	0,96	-0,003	0,63
Eu	0,7	0,20	0,41
Tb	0,01	0,32	0,32
Yb	0,97	0,96	0,71
Lu	-0,14	-0,14	0,24
Hf	0,52	-0,40	-0,29
Ta	-0,57	-0,47	0,99
Hg	0,96	0,47	-0,97
Th	-0,29	-0,27	-0,24
U	0,55	0,93	0,59

Примечание: см. таблицу 5.3.1

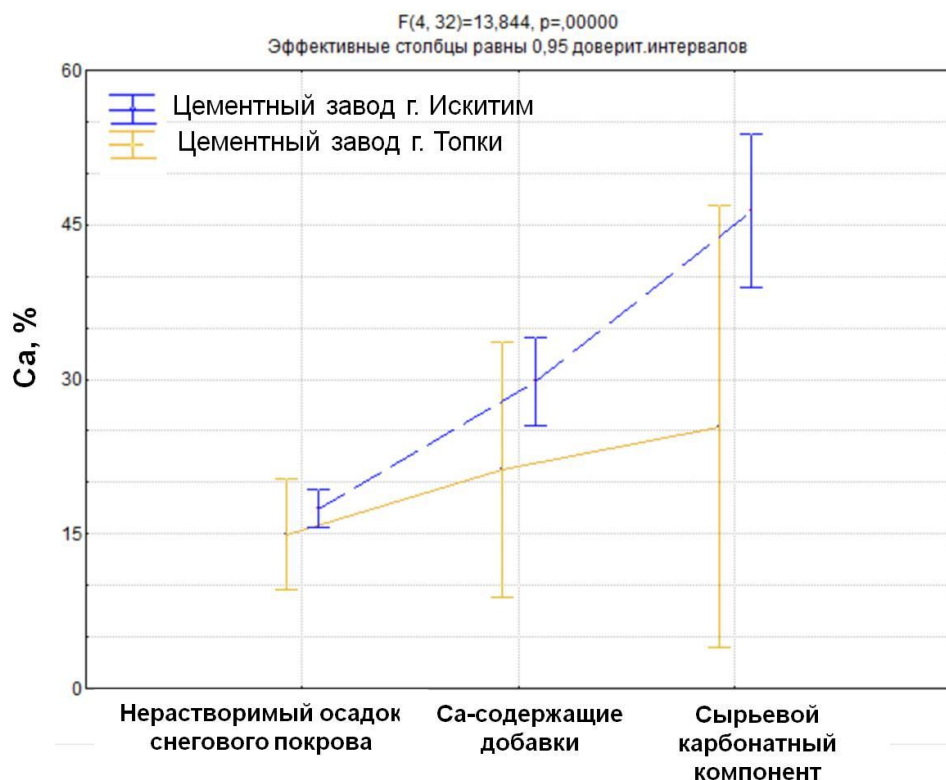


Рисунок 5.3.1 – Взаимосвязь содержания Са в системе «нерастворимый осадок снегового покрова – Са-содержащая добавка – сырьевой карбонатный компонент»

Лантаноиды (Tb-Sm-Yb-Ce-La), которые также являются общими геохимическими индикаторами в составе нерастворимого осадка в районах расположения изучаемых заводов образуют между собой сильные корреляционные связи (таблица 5.18–5.1.9; r от 0,44 до 1), а также имеют незначимые статистические различия в содержании в двух выборках по непараметрическим критериям Манна-Уитни и Колмогорова-Смирнова. Согласно результатам корреляционного анализа, в системе «нерастворимый осадок снегового покрова – корректирующие добавки», источниками ассоциации лантаноидов (La, Ce, Sm, Tb, Yb) являются, в основном, техногенные добавки.

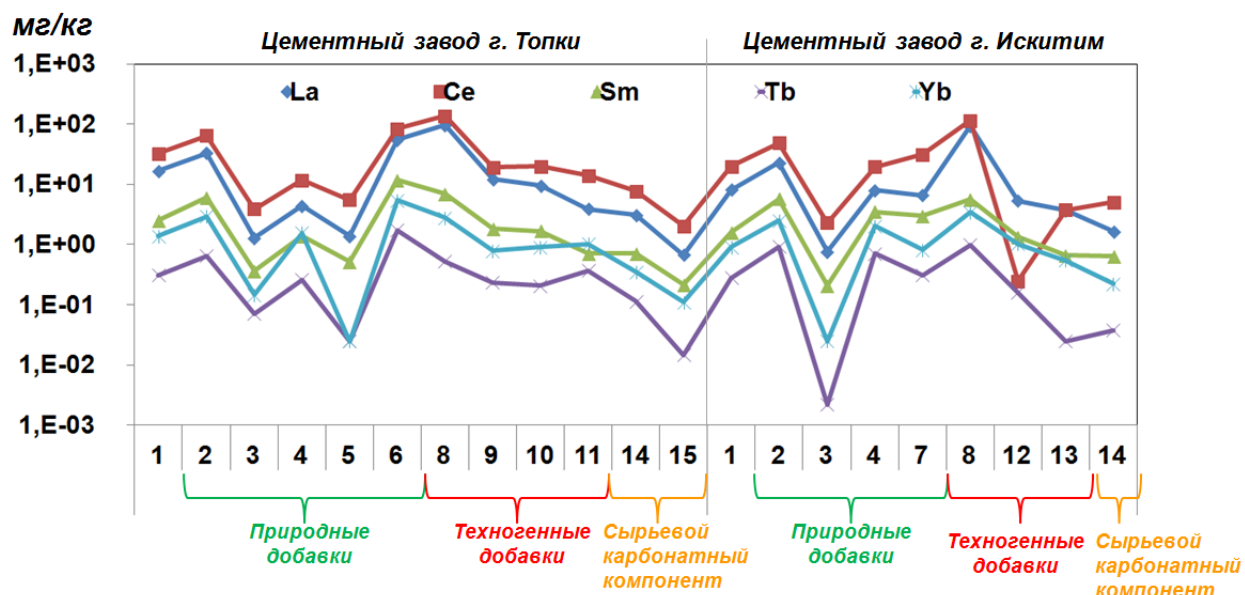


Рисунок 5.3.2 – Сравнительная диаграмма содержания группы лантаноидов (La, Ce, Sm, Tb, Yb) в нерастворимом осадке снегового покрова, сырьевом карбонатном компоненте и корректирующих добавках для производства цемента (1 – нерастворимый осадок снегового покрова; 2 – глина; 3 – гипс; 4 – флюоритовая руда; 5 – гематит; 6 – охра; 7 – кварцит; 8 – доменный шлак; 9 – трифолин; 10 – углеотходы; 11 – шлак медеплавильный; 12 – пиритные огарки; 13 – электродный бой; 14 – известняк; 15 – известняк без примесей; 16 – цемент; 17 – пыль с электрофильтров; 18 – цементная пыль (Язиков, 2006))

Основной вклад в поступление ассоциации лантаноидов вносит применение шлака в технологии производства цемента рассматриваемых заводов, дополнительными источниками являются углеотходы, которые применяются на заводе г. Топки, и сырьевой карбонатный компонент, применяемый на заводе г. Искитим, поскольку в этих компонентах выявлены высокие концентрации элементов (таблица 5.3.1–5.3.2; рисунок 5.3.2).

Специфичные химические элементы (U, V, Cd, Sr) в нерастворимом осадке в районе расположения завода г. Топки, отмечаются нами также в пыли с электрофильтров и цементе (рисунок 5.3.3). Кроме того, эти элементы обнаружены в повышенных концентрациях в цементной пыли по данным Е.Г.Язикова (2006 г.).

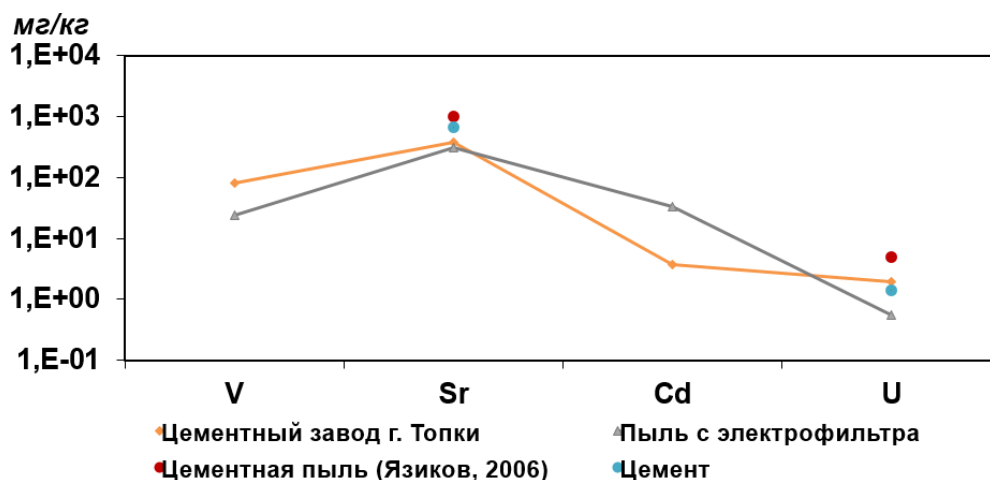


Рисунок 5.3.3 – Элементы-индикаторы (U, V, Cd, Sr) в нерастворимом осадке снегового покрова в зоне влияния цементного завода г. Топки, пыли с электрофильтров, цементе и цементной пыли

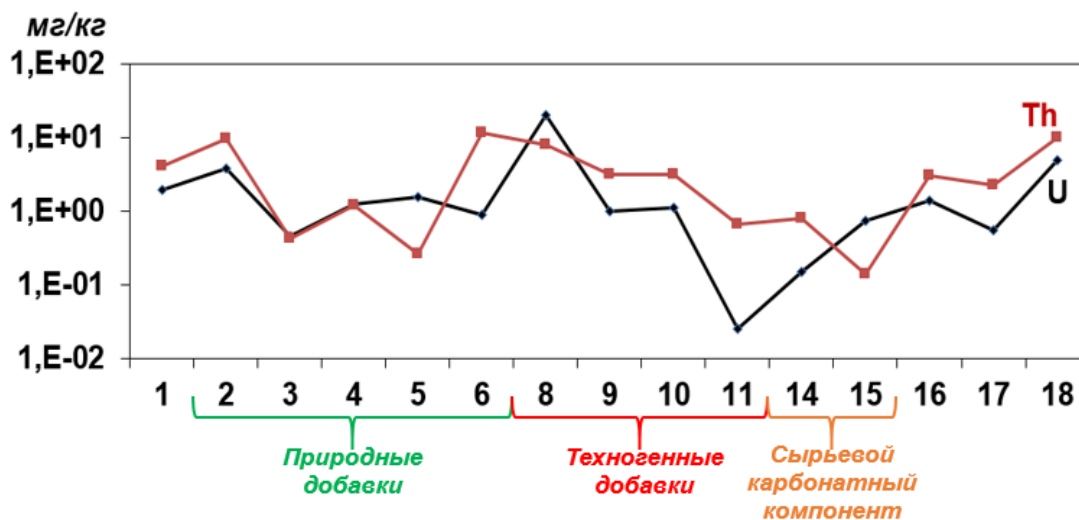


Рисунок 5.3.4 – Содержания U и Th в нерастворимом осадке снегового покрова из зоны влияния цементного завода г. Топки, техногенных и природных добавках, сырьевом карбонатном компоненте (см. примечание на рис. 5.3.2)

Поступление U на снеговой покров в составе выбросов цементного завода г. Топки связано с применением в основном техногенных добавок, преимущественно таких как шлак и углеотходы, и в меньшей степени с использованием природной добавки – глины (рисунок 5.3.4).

Выявлена высокая корреляционная связь между содержаниями Sr в нерастворимом осадке снега и природных добавках ($r = 0,53$), которые могут

быть его источником поступления. Основной вклад в поступление Sr среди природных добавок может вносить гипс как добавка с высоким его содержанием (рисунок 5.3.5).

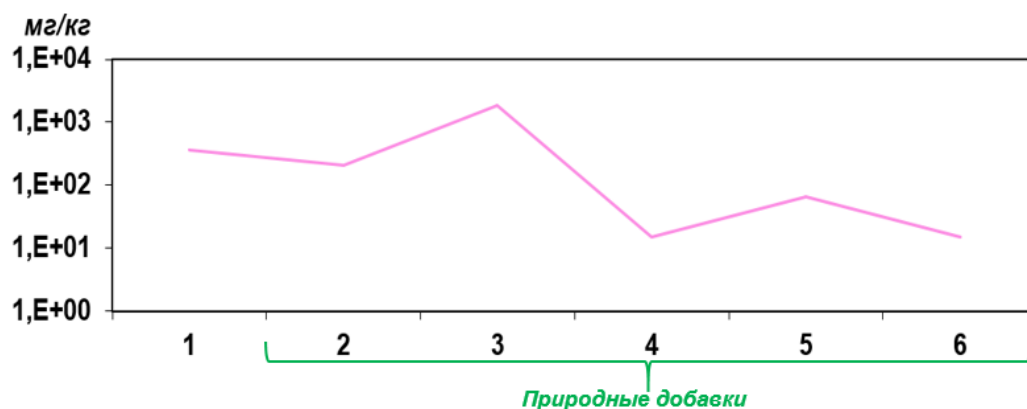


Рисунок 5.3.5 – Содержания Sr в нерастворимом осадке снегового покрова из зоны влияния цементного завода г. Топки и природных добавках (см. примечание на рис. 5.3.2)

Специфику техногенного воздействия со стороны завода г. Искитим отражают повышенные содержания Co, Hg, Zn, Sb, As в нерастворимом осадке, которые в близких содержаниях фиксируются также в пыли с электрофильтров, цементе и цементной пыли (рисунок 5.3.6). Данные химические элементы образуют корреляционные связи с составом как техногенных, так и природных добавок (r от 0,79 до 0,85). Наиболее обогащены As, Zn, Co и Sb из технологических добавок пиритные огарки (рисунок 5.3.7). Из природных добавок, в основном, глины и флюоритовой руды характеризуются повышенными концентрациями Co и Sb (рисунок 5.3.8). Кроме того, уровни накопления Co и Sb статистически незначимо отличаются в нерастворимом осадке и добавках ($p > 0,1$ критерии Манна-Уитни и Колмогорова-Смирнова).

В сырьевом карбонатном компоненте и корректирующих добавках наибольшие содержания ртути выявлены в флюоритовой руде и пиритных огарках (рисунок 5.3.9). Определены корреляционные связи между содержанием Hg в нерастворимом осадке и техногенных добавках ($r = 0,96$).

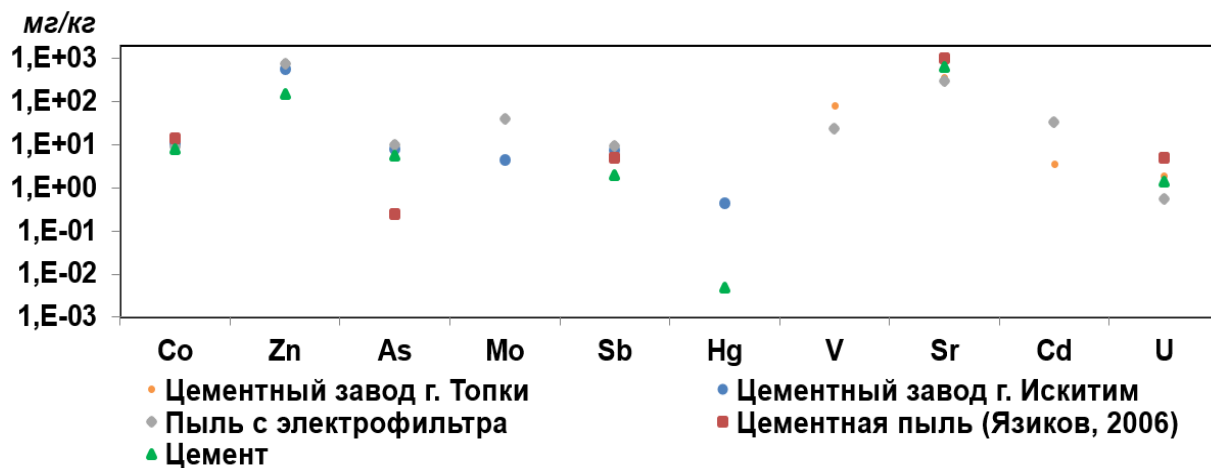


Рисунок 5.3.6 – Элементы-индикаторы (Co, Hg, Zn, Sb, Mo, As) в нерастворимом осадке снегового покрова в зоне влияния цементного завода г. Топки, пыли с электрофильтров, цементе и цементной пыли

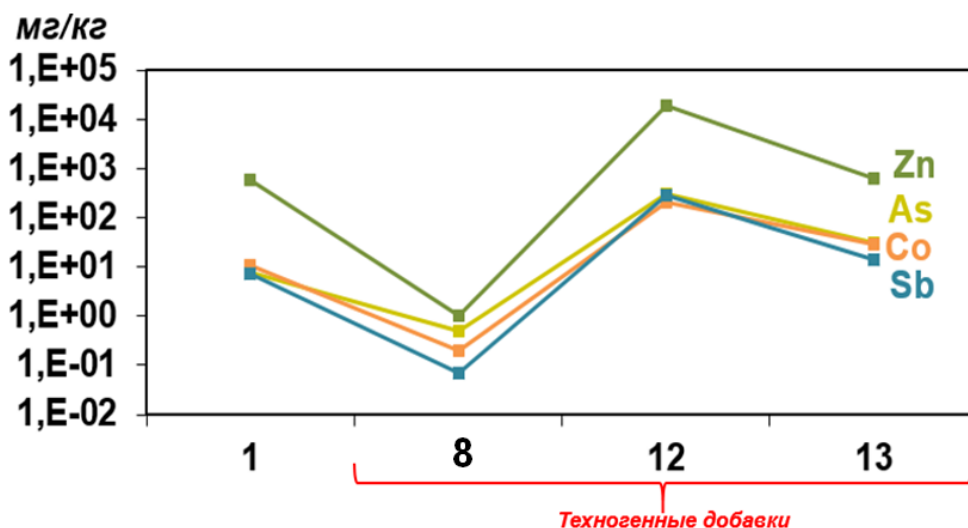


Рисунок 5.3.7 – Содержания As, As, Co, Sb в нерастворимом осадке снегового покрова из зоны влияния цементного завода г. Искитим и техногенных добавках (см. примечание на рис. 5.3.2)

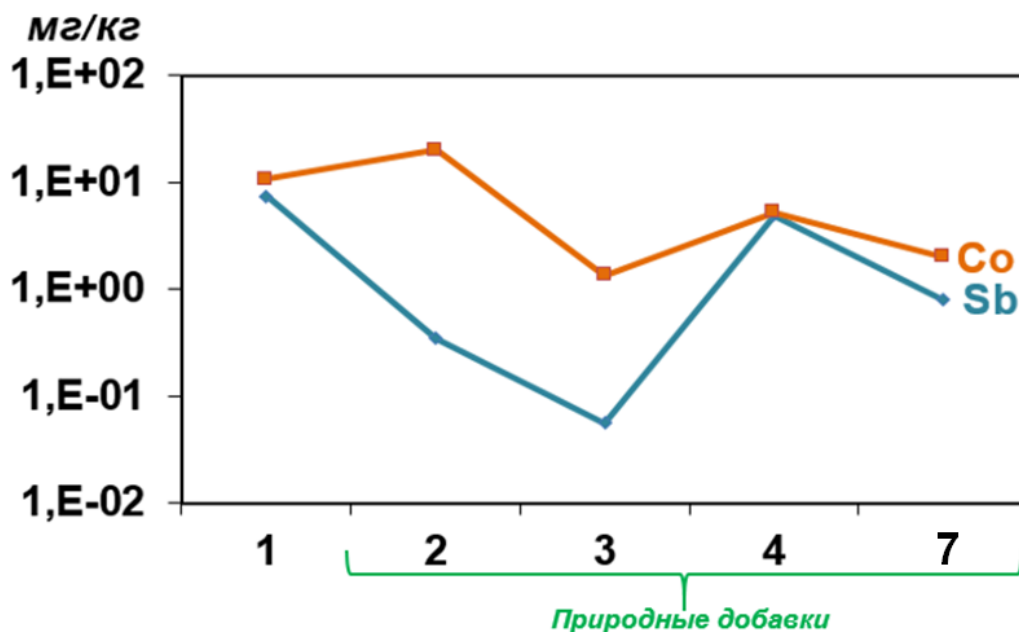


Рисунок 5.3.8 – Содержания Co, Sb в нерастворимом осадке снегового покрова из зоны влияния цементного завода г. Искитим и природных добавках (см. примечание на рис. 5.3.2)

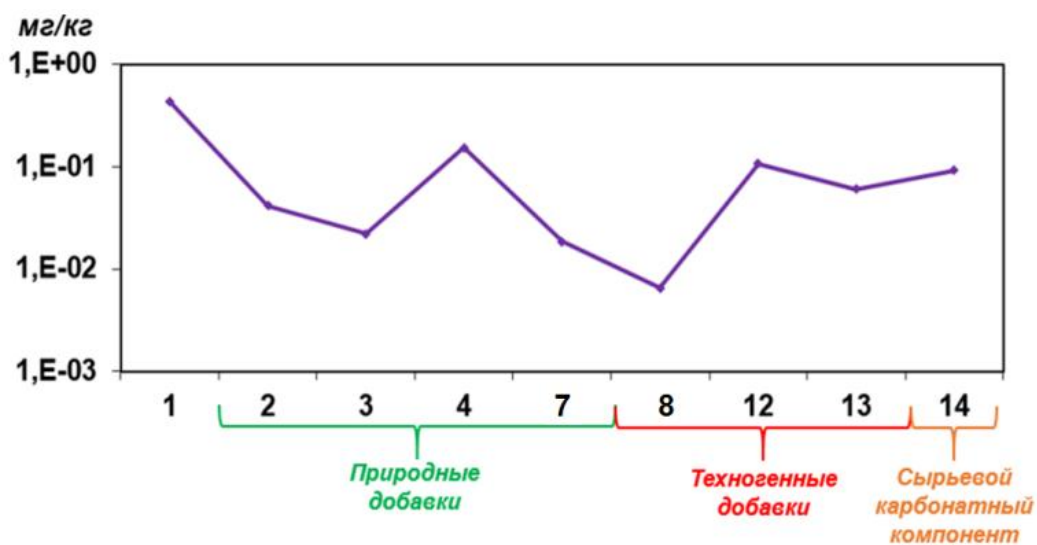


Рисунок 5.3.9 – Содержания Hg в нерастворимом осадке снегового покрова из зоны влияния цементного завода г. Искитим, природных, техногенных добавках и сырьевом карбонатном компоненте (см. примечание на рис. 5.3.2)

5.4 Поведение химических элементов в системе «нерастворимый осадок снегового покрова – снеготалая вода»

На основе расчета коэффициентов распределения ($K_{\text{распр.}}$) выделены группы химических элементов, различающиеся по их соотношению в системе «нерастворимый осадок снегового покрова – снеготалая вода» (таблица 5.4.1):

- содержания элементов в снеготалой воде выше, чем в нерастворимом осадке ($K_{\text{распр.}} < 0$);
- содержания элементов в нерастворимом осадке выше до 10 раз их содержаний в снеготалой воде ($0 < K_{\text{распр.}} < 1$);
- содержания элементов в нерастворимом осадке выше от 10 до 20 раз их содержаний в снеготалой воде ($1 < K_{\text{распр.}} < 2$);
- содержания элементов в нерастворимом осадке выше от 20 до 30 раз их содержаний в снеготалой воде ($2 < K_{\text{распр.}} < 3$);
- содержания элементов в нерастворимом осадке выше их содержаний в снеготалой воде более 30 раз ($K_{\text{распр.}} > 3$).

Большинство химических элементов в пробах из районов размещения завода г. Топки отнесены к группам со значениями коэффициентов распределения от 2 до 3 и более 3. В пробах из окрестностей цементного завода г. Искитим химические элементы относятся к группам с коэффициентами распределения от 1 до 3 и более 3.

Содержания общих и специфичных химических элементов в пробах из района расположения завода г. Топки в нерастворимом осадке снега выше их содержаний в снеготалой воде от 10 до 20 (Sr), от 20 до 30 (V, U), более 30 раз (La, Ce, Sm, Tb, Yb). В пробах из окрестностей завода г. Искитим общие и специфичные элементы в нерастворимом осадке выше их содержаний в снеготалой воде до 10 раз (La, Sm), от 10 до 20 (Ce, Tb, Hg), от 20 до 30 (Yb, Zn, Ca), более 30 раз (As, Sb), а содержания Co в снеготалой воде выше, чем в нерастворимом осадке.

Таблица 5.4.1 – Группы химических элементов по значениям коэффициентов распределения в системе «нерастворимый осадок снегового покрова – снеготалая вода» в районах размещения цементных заводов

Территория	Значения коэффициента распределения ($K_{распр.}$)				
	<0	0-1	1-2	2-3	>3
Цементный завод г. Топки	Sb	Ni, Rb, Mo, Cs, Hg	Na, Cr, Se, Sr, Ba, W, Tl, Ca, Si	Li, Be, Mg, Al, P, V, Zn, Ga, Ge, As, Cd, In, Eu, Tm, Lu, Ta, Pb, Bi, U	Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Y, Zr, Nb, Sn, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Hf, Th
Цементный завод г. Искитим	Sc, P, U, Co, Pr, Ga, Ni, Y	Re, Zr, Ge, La, V, Tm, Sm	Ce, Ho, Cs, Tb, Nb, Li, Eu, Hg, Gd, Cr, Th, Mg, Mo, Ta, Lu, Sr, Mn, Nd, Rb, Be	Al, Sn, In, Bi, Yb, Er, Dy, K, Zn, Tl, Si, Ca, Hf, W	As, Cd, Na, Fe, Sb, Ba, Cu, Ti, Pb

В результате расчета балансовых отношений между количествами взвешенной и растворенной форм химических элементов в пробах из окрестностей цементных заводов выделено пять групп:

- высокое преобладание растворенной формы над взвешенной (>75% от общей массы в снеговом покрове);
- умеренное преобладание растворенной формы над взвешенной (50-75% от общей массы в снеговом покрове);
- умеренное преобладание взвешенной формы над растворенной (50-75% от общей массы в снеговом покрове);
- высокое преобладание взвешенной формы над растворенной (75-90% от общей массы в снеговом покрове);
- очень высокое преобладание взвешенной формы над растворенной (>90% от общей массы в снеговом покрове).

Графики распределения балансовых отношений в системе «нерастворимый осадок снеговой покров – снеготалая вода» представлены на рисунке 5.4.1–5.4.2.

В пробах из окрестностей завода г. Топки большинство химических элементов находятся в группе с очень высоким преобладанием взвешенной формы над растворенной (от 97 до 99 %), за исключением Sc, Ni, Hg, которые умеренно преобладают во взвешенной формой над растворенной (от 60 до 72 %) и Rb и Mo, высоко преобладающих во взвешенной форме (от 84 до 87 %). При этом, Sb умеренно преобладает в растворенной форме над взвешенной (34 %).

В пробах из районов расположения цементного завода г. Искитим химические элементы характеризуются очень высоким и высоким преобладанием взвешенной формы над растворенной (от 78 до 99 %). Умеренным преобладанием взвешенной формы над растворенной характеризуются Y, Ni, Ga (от 54 до 66%). Высокое преобладание растворенной формы над взвешенной наблюдается у Sc и P (от 82 до 99 %), а умеренное – у Pr, Co, U (от 60 до 63%).

В системе «нерастворимый осадок снегового покрова – снеготалая вода» в районе расположения завода г. Топки и г. Искитим индикаторные элементы, отражающие геохимическую специфику влияния заводов, представлены на 98–99 % и 38–91 % взвешенными формами, соответственно.

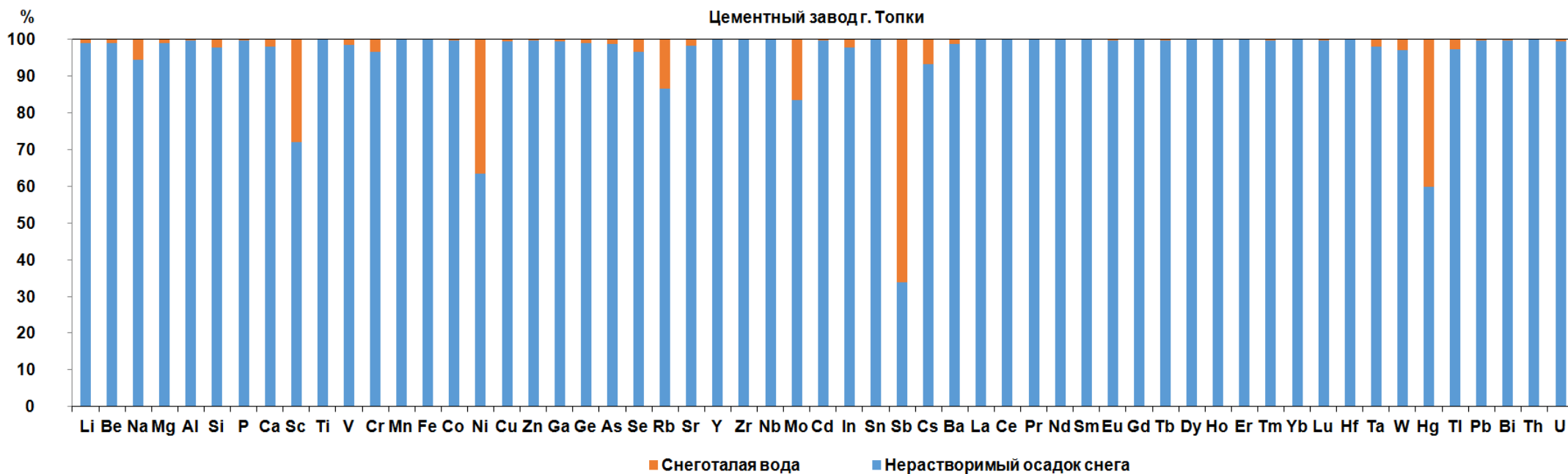


Рисунок 5.4.1 – График распределения балансовых отношений в системе «нерастворимый осадок снегового покрова – снеготалая вода» в пробах из окрестностей цементного завода г. Топки

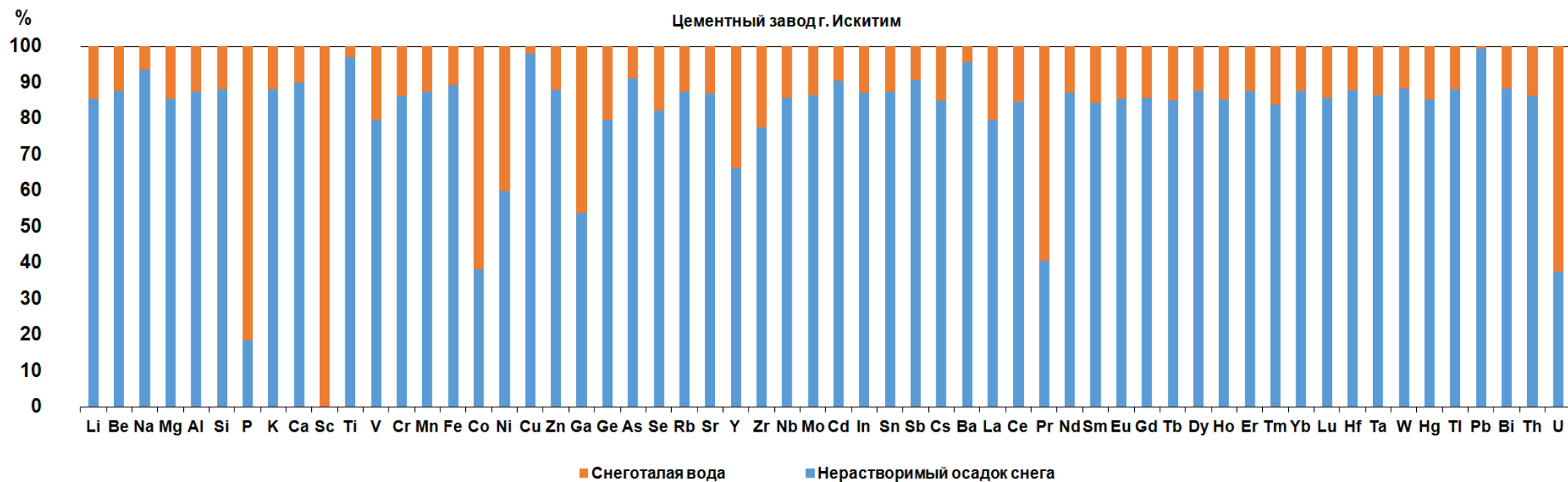


Рисунок 5.4.2 – График распределения балансовых отношений в системе «нерастворимый осадок снеговой покров – снеготалая вода» в пробах из окрестностей цементного завода г. Искитим

Таким образом, в результате изучения геохимических особенностей нерастворимого осадка снегового покрова на территориях, прилегающих к цементным заводам, установлены общие индикаторные (Ca, La, Ce, Sm, Tb, Yb) и специфические элементы – U, V, Cd, Sr и Co, Zn, As, Mo, Sb, Hg, отражающие влияние заводов г. Топки и г. Искитим, соответственно.

Выполненный анализ распределения химических элементов по гранулометрическим фракциям показал, что в нерастворимом осадке основная масса элементов-индикаторов сконцентрирована на 35–40 % в мелких фракциях (20–40 и <20 мкм) и 40–45% – в крупных частицах (40–100 мкм) в радиусе до 3 км от заводов г. Топки и г. Искитим, соответственно.

Элементы-индикаторы во фракциях нерастворимого осадка (40–100, 20–40 и <20 мкм) из районов размещения заводов по коэффициенту обогащения (КО) относительно кларка земной коры разделены на несколько групп: сильно концентрирующиеся ($KO > 10$) – Ca, Zn, Sb; концентрирующиеся ($1,5 < KO < 10$) – Sr, Ce, Co, As, U, что указывает на антропогенные источники их поступления; слабо концентрирующиеся элементы ($KO < 1,5$) – La, Sm, Tb, Yb.

Установлено формирование геохимических связей между содержанием химических элементов в нерастворимом осадке и сырьевых материалах (природные и техногенные добавки, карбонатный компонент), применяемых при производстве цемента, подтвержденных корреляционным анализом.

Потенциальным источником Ca в нерастворимом осадке является использование известняка и Ca-содержащих добавок (шлак, флюоритовая руда, гипс); лантаноидов – шлак и углеотходы.

В нерастворимом осадке в районе размещения завода г. Топки содержания U и Th связаны преимущественно с применением техногенных добавок (шлак, углеотходы), Sr – природных компонентов (преимущественно гипс). Нерастворимый осадок в окрестностях завода г. Искитим обогащен As, Zn, Co, Sb, Hg вероятнее в связи с использованием пиритных огарок, вклад в поступление Co, Sb может также вносить применение глины и

флюоритовой руды. Выявленные элементы-индикаторы в близких содержаниях фиксируются также в пыли с электрофильтров, цементе и цементной пыли.

Анализ компонентов в системе «нерастворимый осадок снега – снеготалая вода» показал, что в зонах влияния заводов г. Топки и г. Искитим элементы-индикаторы представлены на 98–99 % и 38–91 % взвешенными формами, соответственно.

6. МИНЕРАЛЬНО-ВЕЩЕСТВЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕРАСТВОРИМОГО ОСАДКА СНЕГОВОГО ПОКРОВА В ЗОНАХ ВЛИЯНИЯ ЦЕМЕНТНЫХ ЗАВОДОВ

6.1 Обзор исследований минерально-фазового состава портландцемента

Портландцементный клинкер, полученный путем обжига сырьевой смеси, имеет достаточно сложный минералогический состав. Главными оксидами цементного клинкера являются – CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , FeO_2 , за счет которых происходит образование основных минеральных фаз портландцемента, как алит (хатрурит), алюмоферрит (браунмиллерит), белит и алюминат (Овчинников и др., 2002; Беседин и др., 2004; Штарк и Вихт, 2008) (таблица 6.1.1). При этом, основные минеральные фазы портландцемента не являются чистыми соединениями, они представляют собой твёрдые растворы минералов с примесными оксидами (Таймасов, 2003).

Таблица 6.1.1 – Основные минералы цементного клинкера (Штарк и Вихт, 2008)

Чистая минеральная фаза	Формула	Минерал, образующейся в цементном клинкере
Трехкальциевый силикат	$3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Алит (хатрурит)
Двухкальциевый силикат	$2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Белит
Трехкальциевый алюминат	$3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Алюминат
Алюмоферрит кальция или четырёхкальциевый алюмоферрит	$4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Алюмоферрит (браунмиллерит)

По литературным данным (Штарк и Вихт, 2008), содержание перечисленных минеральных фаз в портландцементном клинкере варьирует в следующих пределах: алит – от 40 до 80 %; белит – от 2 до 30 %; алюминат – от 3 до 15 %; алюмоферрит – от 4 до 15 %. В технологическом процессе затвердевания цемента принимают участие все четыре клинкерные фазы, при этом, доминирующая роль принадлежит алиту, как важнейшему компоненту цементного клинкера и показателю прочности материала.

Каждая из фаз может включать в состав своих кристаллических решеток посторонние оксиды. Так, в составе кристаллов алита могут присутствовать Al_2O_3 (0,4–1,8%), MgO (0,3–2,1%), Fe_2O_3 (0,2–1,9%), SO_3 , K_2O , CaF_2 , P_2O_5 , MnO_2 , ZnO (< 0,2 %). В решетке белита в клинкере в качестве примесей могут присутствовать Al, Fe, K, Na, P, Sr, Ti, V, Cr, которые могут образовывать с ним твердые растворы различной концентрации. В виде твердых растворов в трехкальциевом алюминате могут содержаться оксиды Fe, Mg, Si, Ti, Na, K, двое последних из которых влияют на сингонию минерала. Ферритная фаза не имеет определенного химического состава и образует твердые растворы с переменным соотношением $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$. В связи с этим, браунмиллерит относится к алюмоферритам кальция и является тетраалюминатом кальция, известным как фаза бурого миллерита.

Кристаллические фазы цементного клинкера отличаются также и в температурном режиме. Так, в диапазоне температур от 20 до 1100°C алит имеет 6 полиморфных модификаций, но устойчив в диапазоне 1250–2070°C, ниже 1250°C начинает очень медленно разлагаться. Трехкальциевый алюминат кристаллизуется при охлаждении до температур менее 1350°C, плавится при температуре 1542°C. Алюмоферрит кальция плавится при температуре 1415°C.

Минеральные фазы в цементном клинкере присутствуют различных модификациях. Алит представляет собой моноклинные и тригональные кристаллические образования (рисунок 6.1.1а). В промышленных клинкерах алиты присутствуют в виде равномерно распределенных кристаллов, имеющих сечение в форме шестигранника. Часто они содержат включения белита, срастаются друг с другом и иногда имеют переходные зоны на кромке кристаллов.

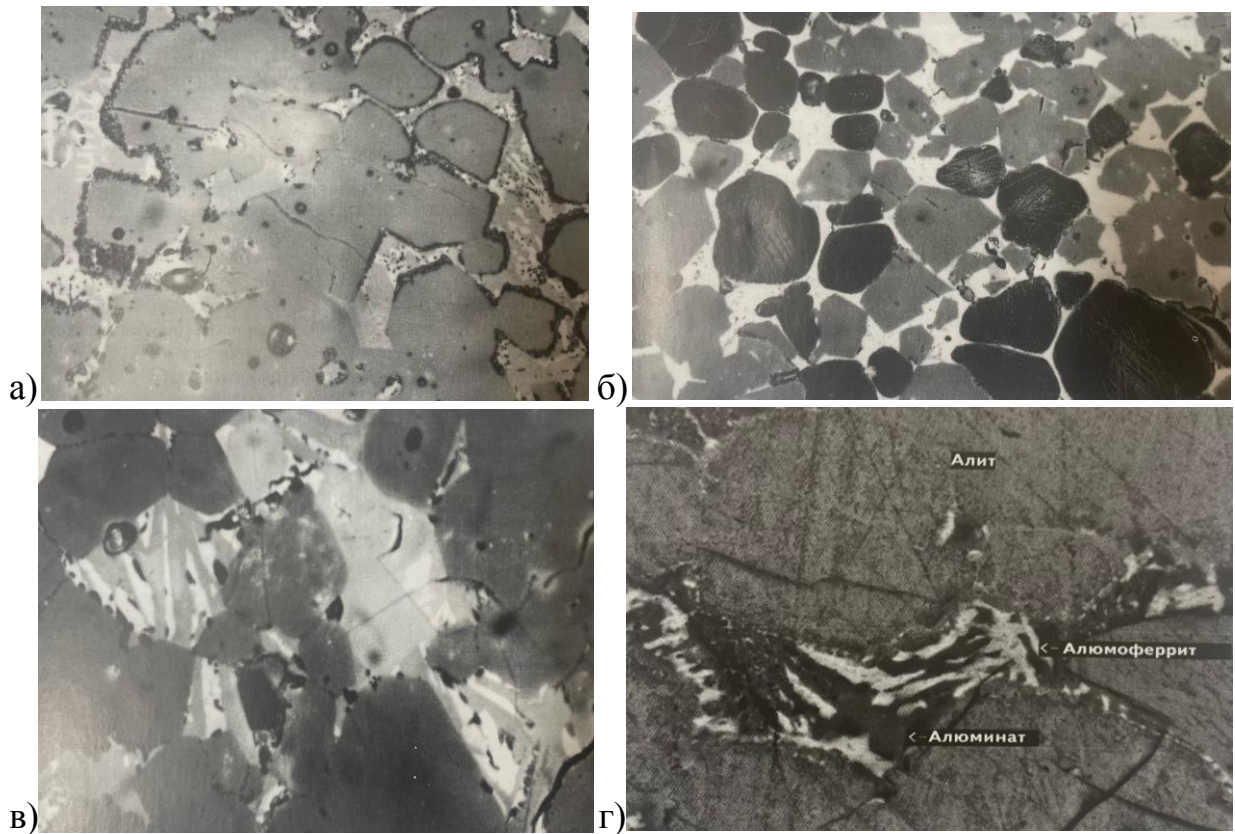


Рисунок 6.1.1 – Кристаллические фазы основных минералов цементного клинкера под микроскопом: а) алит; б) чередующиеся слои белита в застывшей фазе расплава клинкера с высоким содержанием четырехкальцевого алюмоферрита; в) призматические кристаллы трехкальцевого алюмината (серые зерна); г) алюмоферритный аншлиф портландцемента (Штарк и Вихт, 2008)

Белит чаще всего встречается в виде скоплений, реже представляет собой равномерно распределенные круглые кристаллы, в структуре которых преобладают сrostки-двойники с размерами зерен от 10 до 30 мкм (рисунок 6.1.1б). Трехкальцевый алюминат присутствует в виде кубической и орторомбической сингоний, реже в моноклинной. Зачастую кубическая и орторомбические модификации алюмината кальция встречаются вместе (рисунок 6.1.1в-г).

По литературным данным минералы цементного клинкера выявлены в отходах некоторых производств. Так, рентгенограммы образцов цементного камня содержат в своем составе браунмиллерит совместно с гидросиликатами кальция, которые характеризуются узкими пиками высокой

интенсивности, соответствующие кристаллической структуре исследуемых образцов (Строкин и др., 2021). Результаты рентгеноструктурного анализа сцементированных сульфидных хвостов для производства бетона показали наличие таких фаз, как портландит, этtringит и алит, который претерпел трансформацию в хатрурит (Saedi et al., 2023). Анализ минерального состава клинкера показал наличие таких минеральных фаз, как алит, белит, трикальциумалюминат и твердый раствор феррита (Chen et al., 2022).

В виду того, что хатрурит, браунмиллерит, белит и алюминат образуются в результате высокотемпературного техногенеза, то данные минералы можно отнести к техногенным образованиям (минералам) поскольку данные фазы генерированы в производственных процессах по определению В.Г. Фекличева (1997 г.). Следовательно, техногенные минералы могут поступать в окружающую среду в результате технологических процессов и тем самым являться индикаторами аэротехногенного загрязнения в окрестностях цементных заводов. В связи с этим, в данной работе выполнена оценка минерально-вещественного состава нерастворимого осадка снегового покрова для идентификации в окружающей среде продуктов техногенеза, поступающих от производства цемента.

6.2 Количественная оценка минерального состава нерастворимого осадка снегового покрова

Результаты рентгенофазового анализа нерастворимого осадка снегового покрова показали преобладание кристаллической фазы ($> 80 \%$) над аморфной фазой ($< 20 \%$) в окрестностях цементных заводов г. Топки и г. Искитим. Количественные оценки соотношения минералов в нерастворимом осадке представлены в таблице 6.2.1–6.2.2. Дифрактограммы, отражающие минеральный состав нерастворимого осадка с расшифровкой пиков, представлены на рисунке 6.2.1–6.2.3.

Таблица 6.2.1 – Минеральный состав нерастворимого осадка снегового покрова в зонах влияния цементных заводов, %

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

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

Таблица 6.2.2 – Минеральный состав нерастворимого осадка снегового покрова в районах расположения карьеров по добыче известняков и глин цементных заводов, %

Минерал	Карьер завода г. Топки	Карьер завода г. Искитим
Аморфная фаза	16,8	7
Кристаллическая фаза:	83,2	93
Кальцит (CaCO_3)	94,6	97,6
Кварц (SiO_2)	5,4	2,4

В районах расположения карьеров минеральный состав нерастворимого осадка преимущественно представлен основным минералом известняка – кальцитом (таблица 6.2.2). Кальцит может поступать в окружающую среду в результате добычи, транспортировки карбонатного компонента, в котором содержание кальцита изменяется от 95 до 100 % (ИТС-6, 2022).

Основа нерастворимого осадка снега в зонах влияния заводов представлена кальцитом (CaCO_3) и техногенными минералами – браунмиллерит ($\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_5$) и хатрурит ($\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$), которые выделены нами как минералы-индикаторы, характеризующие влияние цементных заводов (Talovskaya et al., 2019; Volodina et al., 2022; Таловская, 2022).

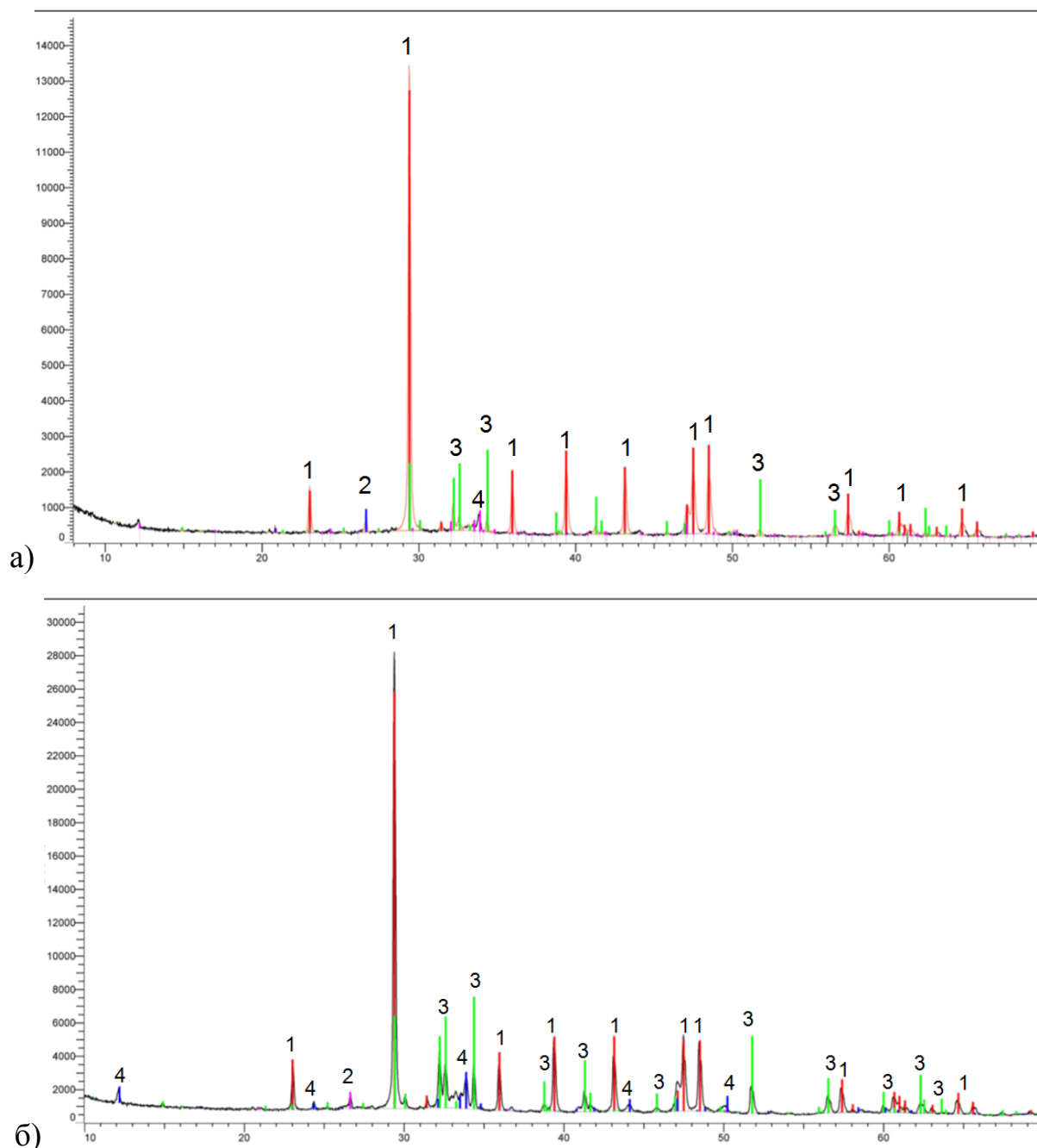
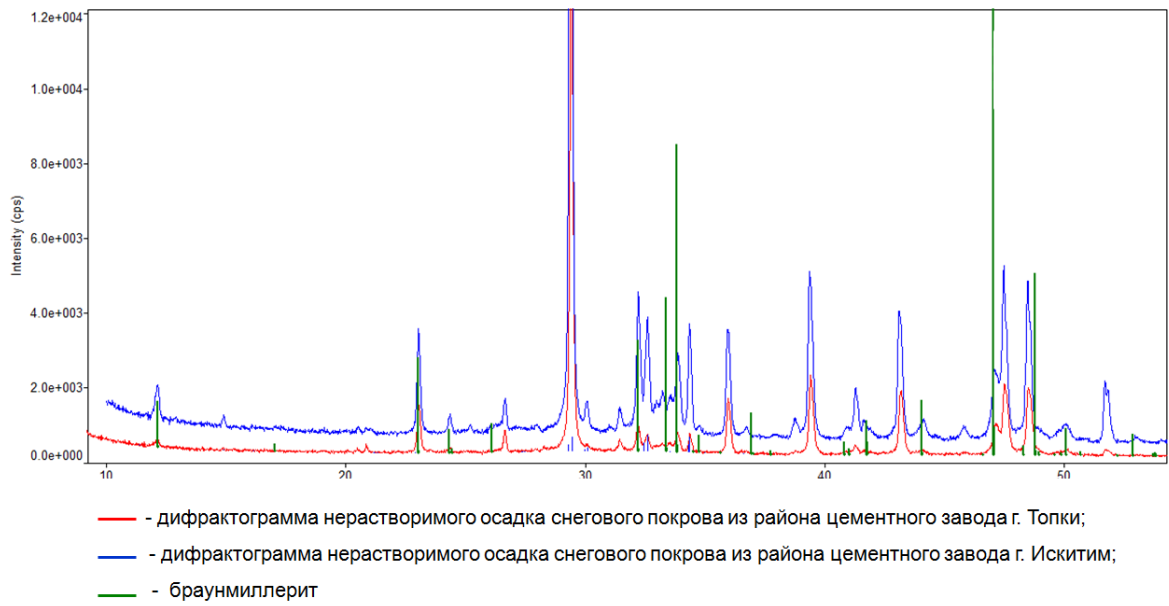
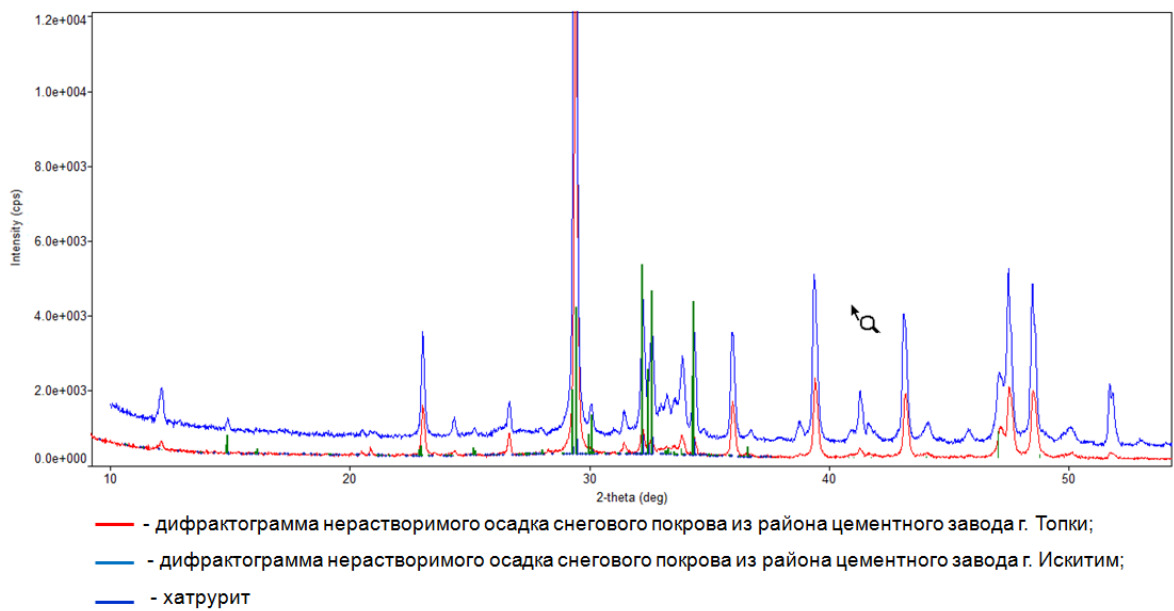


Рисунок 6.2.1 – Дифрактограммы нерастворимого осадка снегового покрова с расшифровкой пиков преобладающих кристаллических фаз в окрестностях цементных заводов г. Топки (а) и г. Искитим (б) (1 – кальцит; 2 – кварц; 3 – хатрурит; 4 – браунмиллерит)

Внешним контролем в лаборатории седиментологии Управления лабораторных исследований ядра АО «ТомскНИПИнефть» подтверждено наличие браунмиллерита и хатрурита в нерастворимом осадке снегового покрова из окрестностей цементных заводов (рисунок 6.2.2).



а)



б)

Рисунок 6.2.2 – Дифрактограммы нерастворимого осадка снежного покрова с минералами браунмиллерита (а) и хатрурита (б), полученные по результатам внешнего контроля

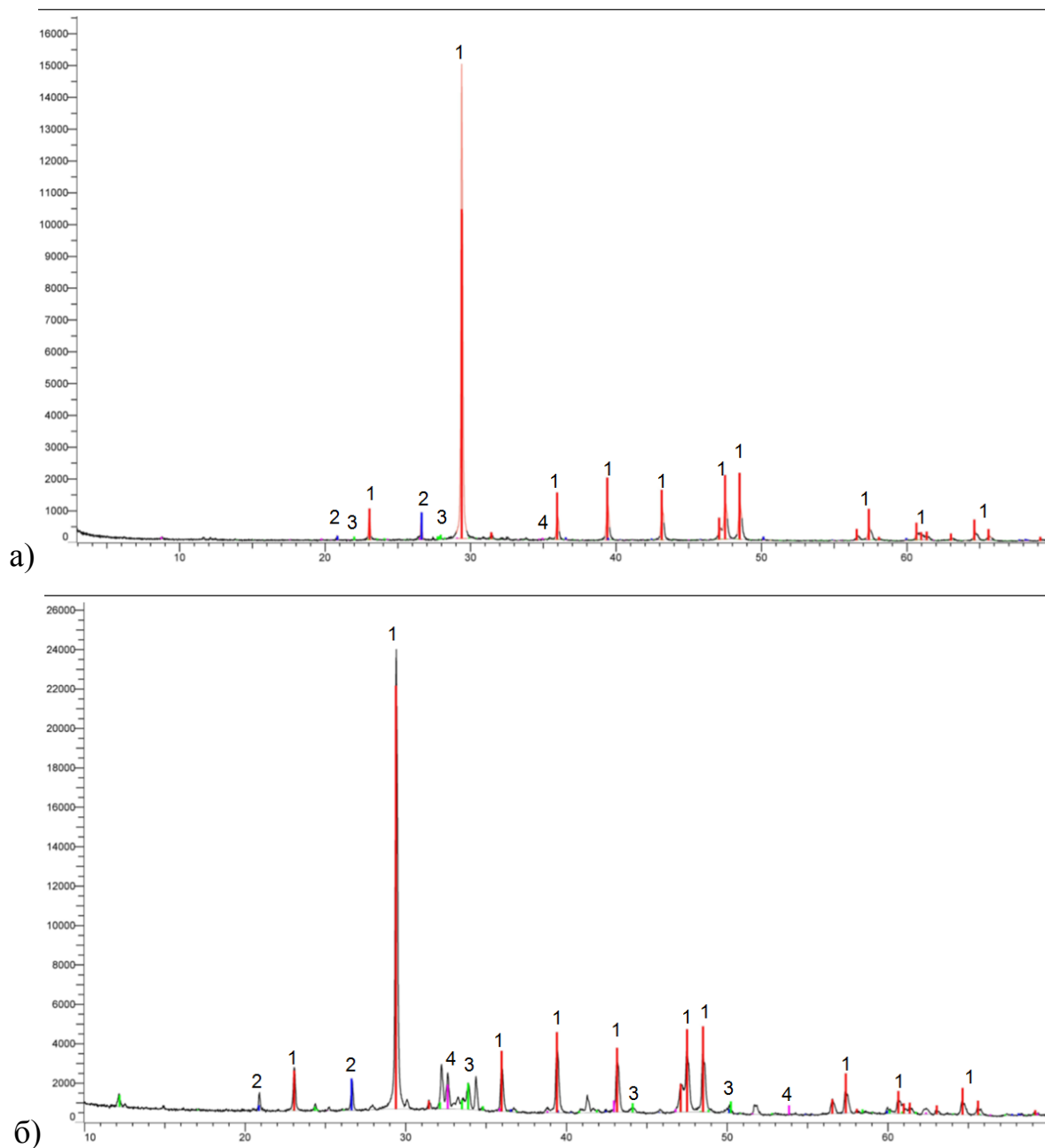


Рисунок 6.2.3 – Дифрактограммы нерастворимого осадка снегового покрова с расшифровкой пиков кристаллических фаз, содержащихся в небольших количествах, в окрестностях цементных заводов: а) г. Топки, (1 – кальцит; 2 – кварц; 3 – альбит; 4 – мусковит); б) г. Искитим (1 – кальцит; 2 – кварц; 3 – браунмиллерит; 4 – магнезит)

В отдельных пробах обнаружены кварц и другие виды минералов в незначительных количествах. В пробе нерастворимого осадка на расстоянии 500 м от границ завода г. Топки выявлены альбит ($\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$) и мусковит ($\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$), а на расстоянии 600 м от границ завода г. Искитим –

определен магнезит (MgCO_3) (таблица 6.1.1; рисунок 6.2.3). Определенные минералы относятся к классу алюмосиликатов и карбонатов. Наличие этих минералов в нерастворимом осадке снега может быть обусловлено наличием их в качестве примесей в добываемом сырье.

Соотношение кальцита и техногенных минералов существенно не различается в нерастворимом осадке на территориях, прилегающих к заводам г. Топки и г. Искитим. Сходство минерального состава проб в районах исследования обусловлено единой технологией производства цемента и схожими сырьевыми компонентами, применяемыми на заводах.

Согласно типизации, предложенной в диссертации А.В. Таловской (2022 г.), рассчитаны отношения минералов-индикаторов (кальцит, браунмиллерит, хатрурит) к кварцу. Так, в окрестностях цементных заводов кварц и хатрурит характеризуются очень высоким уровнем отношения к кварцу (значения более 2,5 ед.). Отношение браунмиллерита к кварцу относится к среднему (значения от 0,1 до 1 ед.) и высокому (значения от 1 до 2,5 ед.) уровню загрязнения, соответственно (рисунок 6.2.3).

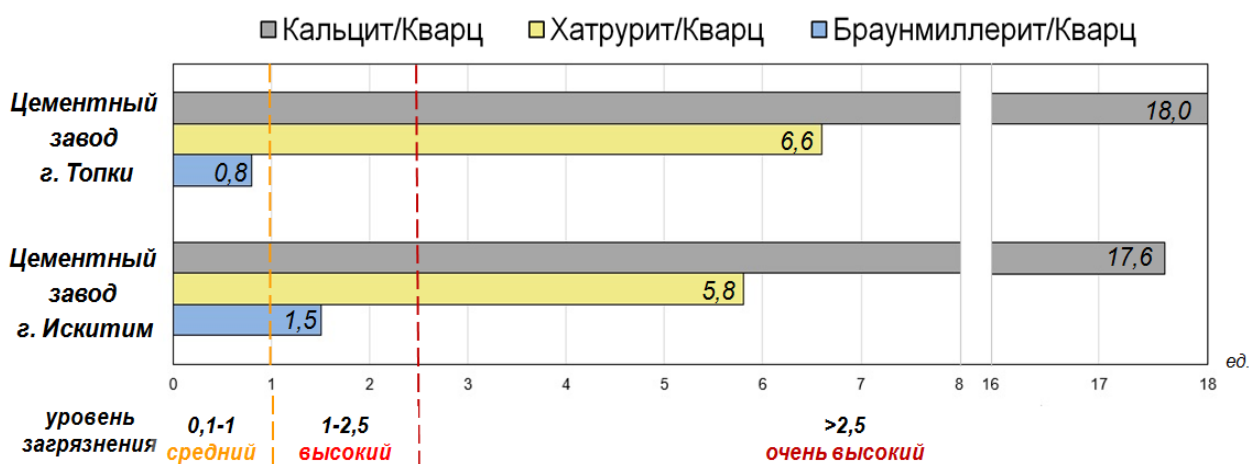


Рисунок 6.2.4 – Уровень загрязнения в зоне влияния цементных заводов по отношению минерал-индикатор/кварц в нерастворимом осадке снегового покрова (градуация по А.В. Таловской, 2022 г.)

Анализ количественных оценок соотношений кальцита и техногенных минеральных образований в нерастворимом осадке снега по мере удаления

от границ заводов показал различные вариации в их распределении (таблица 6.2.3–6.2.4).

Таблица 6.2.3 – Распределение содержания кристаллических и аморфных фаз в нерастворимом осадке снегового покрова (%) на расстоянии до 3 км от цементного завода г. Топки

Расстояние, км	до 1 км				1-3 км		
	0,5	1	1,2	Среднее	2	2,5	Среднее
Кальцит (CaCO_3)	83,7	94,2	62,3	80,1	70,4	88,8	79,6
Кварц (SiO_2)	6,6	3,2	3,5	4,4		4,8	4,8
Браунмиллерит ($\text{Ca}_2(\text{Fe, Al})_2\text{O}_5$)	-	2,5	4,9	3,7	15	6,5	10,8
Хатрурит ($\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$)	-	-	29,3	29,3	-	-	-
Кристаллическая фаза	82,6	82,6	82,8	82,7	83,2	83,4	83,3
Аморфная фаза	17,4	17,4	17,2	17,3	16,8	16,6	16,7

Примечание: «-» – не обнаружено

Таблица 6.2.4 – Распределение содержания кристаллических и аморфных фаз в нерастворимом осадке снегового покрова (%) на расстоянии до 3 км от цементного завода г. Искитим

Расстояние, км	до 1 км					1-3 км			
	0,4	0,6	0,7	0,9	Среднее	1,2	1,4	2,2	Среднее
Кальцит (CaCO_3)	63,3	75,1	89,8	59,2	71,9	91,7	90,5	61,4	81,2
Кварц (SiO_2)	1,7	6	5,5	3,3	4,1	5	5,2	2,6	4,3
Браунмиллерит ($\text{Ca}_2(\text{Fe, Al})_2\text{O}_5$)	8,4	11,4	4,7	7,5	8,0	3,3	4,3	7,5	5,0
Хатрурит ($\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$)	26,6	-	-	-	26,6	-	-	28,5	28,5
Кристаллическая фаза	84,3	82,4	87,4	85,5	84,9	90	92	85,9	89,3
Аморфная фаза	15,7	17,6	12,6	14,5	15,1	10	8	14,1	10,7

Примечание: «-» - не обнаружено

Содержания кальцита в пробах, отобранных на расстоянии до 1 км, от 1 до 3 км от завода г. Топки существенно не меняются и в среднем составляют 80,1 % и 79,6 %, соответственно. Нерастворимый осадок в районе размещения завода г. Искитим до 1 км в среднем концентрируют 76,1 % кальцита, а при удалении на расстояние до 3 км содержания кальцита незначительно увеличиваются до 91,1 %. Вероятно, это связано с близким

расположением карьера по добыче известняков и глин, который создает дополнительный вклад в поступление кальцита в данном направлении.

В пробах, отобранных на расстоянии до 1 км от завода г. Топки, на содержание браунмиллерита приходится 3,7 %, а при удалении до 3 км его доля увеличивается до 10,8 %. Иная закономерность наблюдается в нерастворимом осадке из района размещения завода г. Искитим – процентное содержание браунмиллерита в пробах до 1 км составляет 8,0 %, а по мере удаления на расстояние до 3 км снижается до 5,0 %.

Анализ показал, что кальцит, который является преобладающим во всех пробах, основной вклад в пылевую нагрузку (таблица 6.2.5).

Таблица 6.2.5 – Распределение средних содержаний кристаллических и аморфных фаз в нерастворимом осадке снегового покрова (%) и пылевой нагрузки (P_n) на расстоянии до 3 км от цементных заводов

Минерал	Завод г. Топки		Завод г. Искитим	
	до 1 км	1–3 км	до 1 км	1–3 км
Кристаллическая фаза:	82,7	81,9	84,9	89,3
Кальцит (CaCO_3)	80,1	79,6	71,9	81,2
Кварц (SiO_2)	4,4	4,8	4,1	4,3
Минералы техногенных образований:				
Браунмиллерит ($\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_5$)	3,7	10,8	8,0	5,0
Хатрурит ($\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$)	29,3		26,6	28,5
Альбит ($\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$)	6,3	-	-	-
Мусковит ($\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$)	3,4	-	-	-
Магнезит (MgCO_3)	-	9,2	7,6	-
Аморфная фаза	17,3	16,7	15,1	10,7
P_n , мг/(м ² х сут.)	1904	335	382	121

Содержания минералов, отражающих влияние цементных заводов, в нерастворимом осадке снега связано с пылением в результате погрузочно-разгрузочных работ, транспортировки сырья и готовой продукции. Кальцит может поступать в окружающую среду вследствие добычи известняка посредством буровзрывных работ.

Минералы браунмиллерит и хатрурит образуются в результате высокотемпературного техногенеза при производстве цемента, поскольку

они обнаружены в цементе и цементном клинкере рядом исследователей, занимающихся изучением их состава, что показано в главе 6.1.1.

Поступление кальцита в окружающую среду может осуществляться также в результате выбросов пыли из организованных источников. Пыль, уловленная электрофильтром, характеризуется преобладанием минералов кальцита, кварца, альбита, микроклина, в качестве примесей имеются портландит (гидроксид кальция) и сильвин (Talovskaya et al., 2019; Volodina et al.; Таловская, 2022). Количественные характеристики минералов в пыли представлены в таблице 6.2.6.

Таблица 6.2.6 – Минеральный состав пыли, уловленной электрофильтром на цементных заводах, %

Минерал	Пыль с электрофильтра
Кристаллическая фаза:	80,3
Кальцит (CaCO_3)	68,4
Кварц (SiO_2)	14,4
Альбит ($\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$)	7,7
Микроклин $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	7,0
Портландит ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)	1,3
Сильвин (KCl)	1,1
Аморфная фаза	19,0

Примечание: Talovskaya et al., 2019; Volodina et al., 2022; Таловская, 2022

Портландит, определенный в пыли с электрофильтра, может поступать в окружающую среду в результате гидратации клинкера и цемента. Сильвин является компонентом пыли электрофильтров вращающихся печей, в которых происходит процесс обжига клинкера, при этом в цементе данный минерал является вредной примесью, которая может вызывать снижение прочности, текучести и долговечности строительных материалов.

6.3 Характеристика микрочастиц в нерастворимом осадке снегового покрова

В нерастворимом осадке снега в окрестностях цементных заводов гг. Топки и Искитим выделено преобладание в микрочастицах таких химических элементов, как Ca, Si, Al с помощью элементного картирования методом сканирующей электронной микроскопии (рисунок 6.3.1–6.3.2).

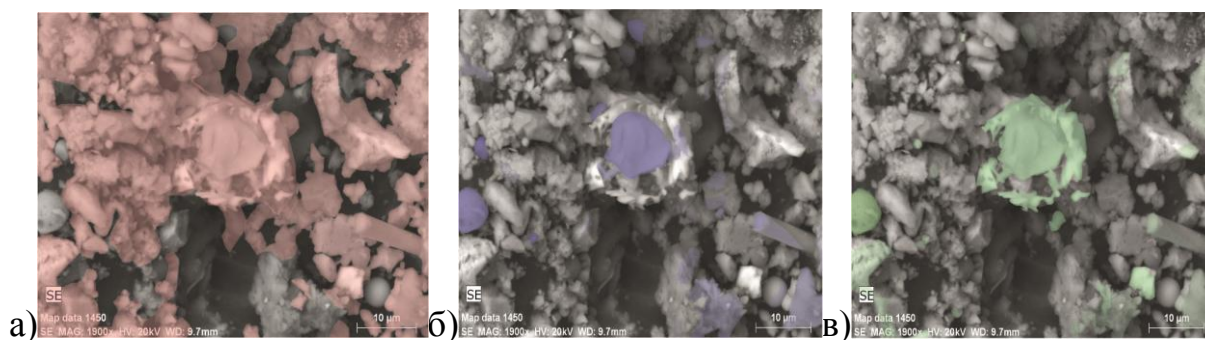


Рисунок 6.3.1 – Элементное картирование микрочастиц в нерастворимом осадке снегового покрова в окрестностях цементного завода г. Топки методом сканирующей элеткронной микроскопии: а) Ca; б) Si; в) Al

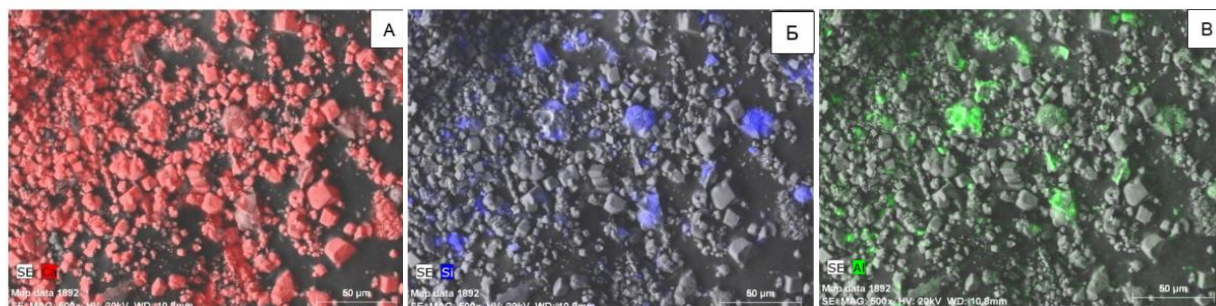


Рисунок 6.3.2 – Элементное картирование микрочастиц в нерастворимом осадке снегового покрова в окрестностях цементного завода г. Искитим методом сканирующей элеткронной микроскопии

Данные электронной сканирующей микроскопии показали, что нерастворимый осадок представлен преимущественно микрочастицами кальциевого состава. Нашими исследованиями установлено, что Ca-содержащие микрочастицы являются индикаторными в нерастворимом осадке и характеризуют влияние цементных заводов (Talovskaya et al., 2019; Volodina et al., 2022; Таловская, 2022).

По элементному составу 94 микрочастицы, изученные детально методом СЭМ в нерастворимом осадке, разделены на три вида (таблица 6.3.1):

- кальциевые микрочастицы, представляющие собой вероятно кальцит (?), с частотой встречаемости 16 % (рисунок 6.3.3);
- кальций-железистые микрочастицы, которые отличаются высоким содержанием железа и, вероятно, представляют собой кальциевые ферриты (браунмиллерит?), с частотой встречаемости 33,5 % (рисунок 6.3.4);
- кальциевые микрочастицы с примесями различных металлов, для которых частота встречаемости в сумме составляет 32,9 % (рисунок 6.3.5).

Таблица 6.3.1 – Характеристика микрочастиц из окрестностей цементных заводов г. Топки и г. Искитим

Тип частицы	Размеры, мкм	Элементный состав, масс. %	Частота встречаемости, %
Кальциевые	21,2 (3 – 27,3)	Ca – 36,4 (8,8 - 48,6); O – 46,6 (15 – 64); C – 20,4 (9 – 51,6)	16
Кальций-железистые	14,4 (0,4 – 78,8)	Ca – 13,5 (1,7 – 39,2); Fe – 35,6 (4,2 – 87,3); O – 32,5 (2,8 – 63,7)	33,5
Кальциевые с примесями различных металлов	8,3 (0,4 – 58,5)	Ca – 11,3 (0,6 – 37,9); O – 31,4 (1,9 – 53,1); Zn – 13,4 (0,6 – 64,8); Cr – 6,7 (0,2 – 21,4); Sn – 28,0; S – 10,6 (0,2 – 42,5); Cu – 9 (0,4 – 43,2); Zr – 27,1 (5,5 – 40,5); Bi – 10,7; La – 4,6; Ce – 8,7; Nd – 2,9; Pb – 21,5 (0,4 – 52,6); Cd – 2,3; Sr – 1,1; Ba – 20,1	32,9

Примечание: среднее (мин-макс)

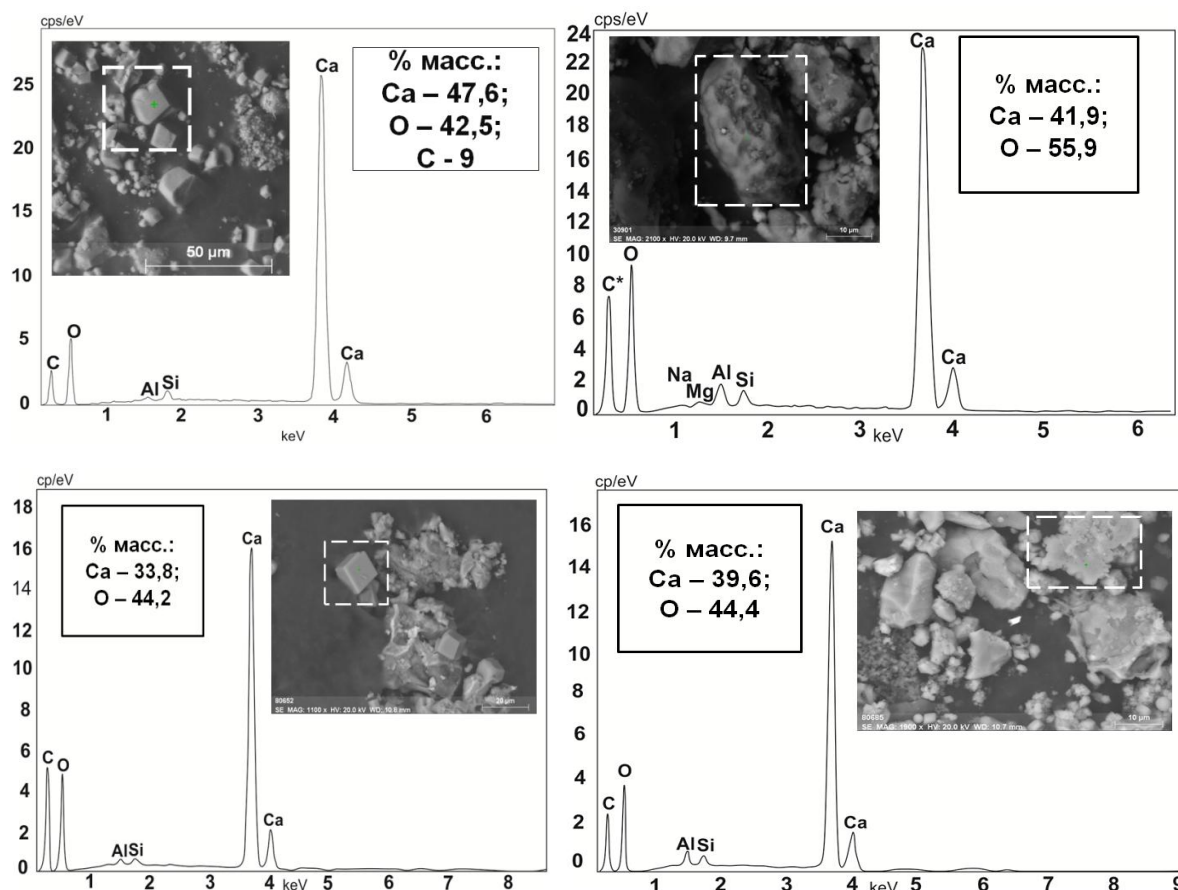


Рисунок 6.3.3 – Снимки и энергодисперсионные спектры кальциевых микрочастиц (предположительно, кальцит) в нерастворимом осадке снегового покрова из зоны влияния цементных заводов

Для идентификации выбросов твердых частиц от цементных заводов в окружающей среде в данной работе предложены отношения макроэлементов (Ca, Si, Al), содержащихся в микрочастицах нерастворимого осадка (таблица 6.3.2). Выбор данных химических элементов обусловлен их преобладающим содержанием в составе микрочастиц в пробах. Кроме того, применение отношений используется в процессе производства цемента для приготовления оптимального состава сырьевой смеси. Так, по численным результатам отношений $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ определяют необходимость ввода алюмосиликатного компонента или железосодержащих добавок. Некоторыми авторами применяются отношения макроэлементов (Na, Mg, K, Ca, Al, Fe) к Si для исследования состава сферических микрочастиц, полученных из плавильного цеха металлургических центров (Lanteigne et al., 2011). Группой авторов на основе результатов сканирующей

электронной микроскопии применены соотношения Ca/Si и Ca/Al, показывающие присутствие гидроксидов кальция и кремнезема, соответственно, в образцах сцементированных сульфидных хвостов для производства бетона (Saedi et al., 2023).

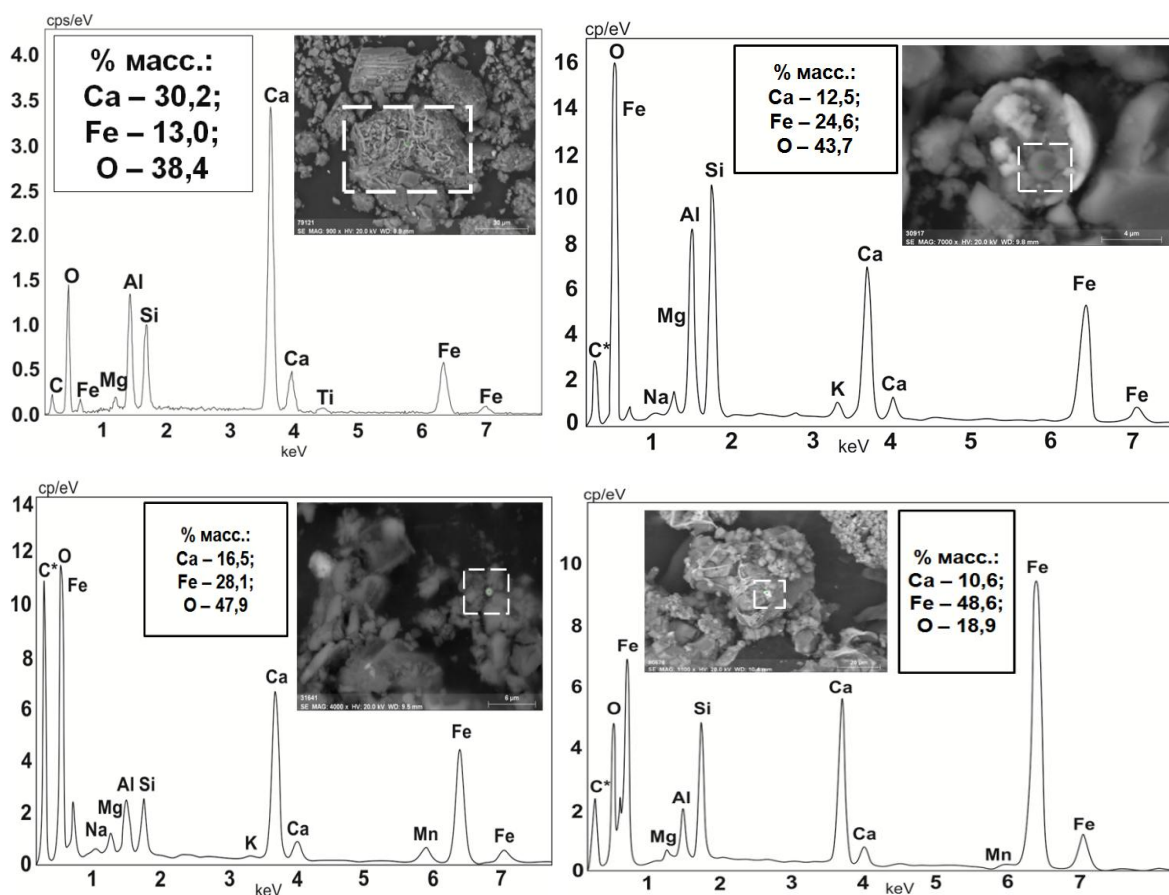


Рисунок 6.3.4 – Снимки и энергодисперсионные спектры кальций-железистых микрочастиц (вероятно, браунмиллерит) в нерастворимом осадке снегового покрова из зоны влияния цементных заводов

В нерастворимом осадке снегового покрова из окрестностей изучаемых цементных заводов наиболее характерным показателем влияния заводов являются уровни отношений Ca/Si и Ca/Al по медианным значениям (> 4 ед.). В фоновых пробах значения этих отношений находятся в диапазоне 0,1–0,2 ед. Индикаторное значение уровней отношений Ca/Si и Ca/Al в нерастворимом осадке подтверждается сравнительным анализом таких же отношений для микрочастиц в нерастворимом осадке из районов расположения предприятий других отраслей производства и фоновом районе

(таблица 6.3.2). Содержания макроэлементов, отношения Ca/Si и Ca/Al до 4 раз выше в микрочастицах из районов расположения цементных заводов в сравнении со значениями для микрочастиц в нерастворимом осадке из фонового и промышленных районов Кемеровской и Томской областей.

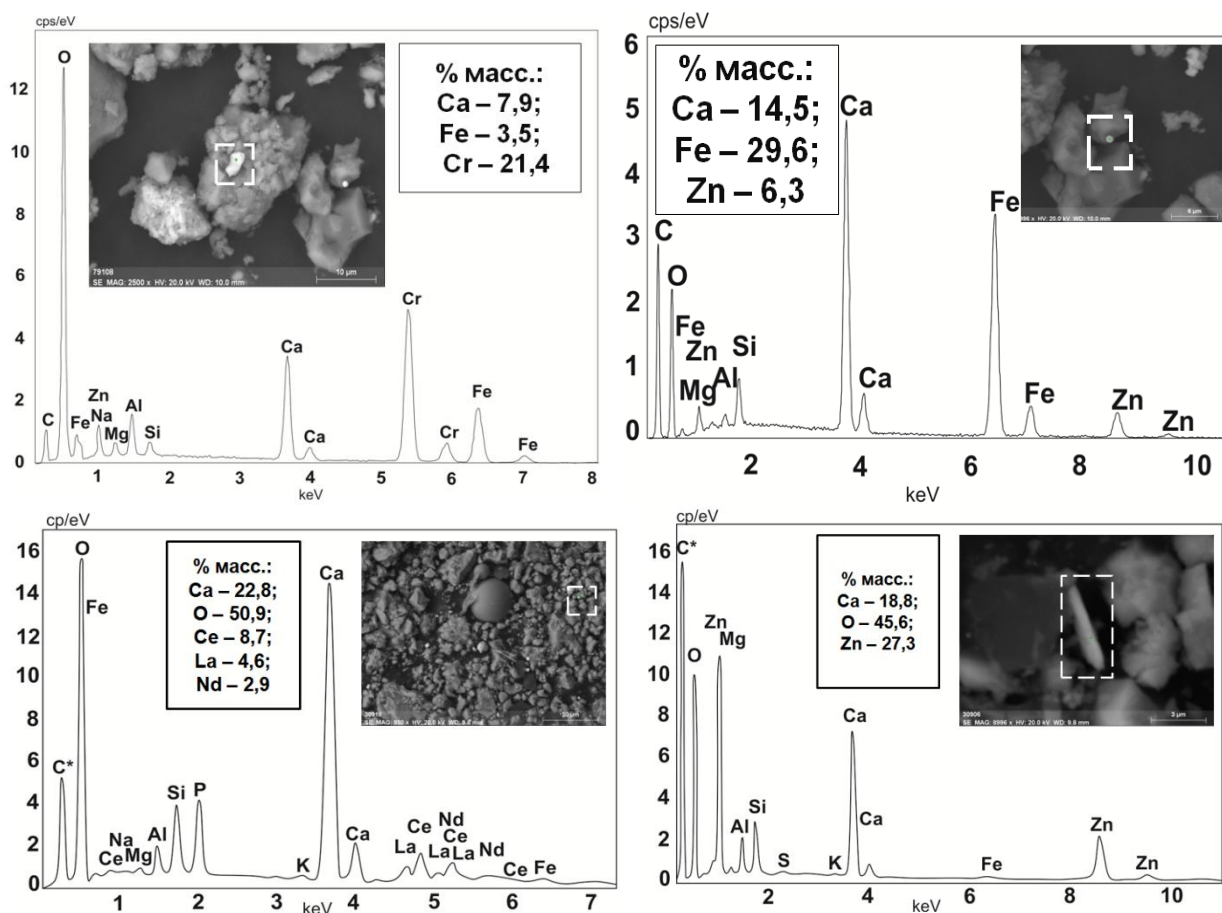


Рисунок 6.3.5 – Снимки и энергодисперсионные спектры кальциевых микрочастиц с примесями металлов в нерастворимом осадке снегового покрова из зоны влияния цементных заводов

Таблица 6.3.2 – Содержание макроэлементов (масс.%), отношения Ca/Si и Ca/Al в микрочастицах нерастворимого осадка снегового покрова в зонах влияния предприятий на юге Западной Сибири

Район	Элемент и отношение	$\bar{x}$	SE	Me
Цементный завод г. Топки	Ca	16,9	2,4	10,2
	Si	5,2	1,1	1,7
	Al	4,3	0,7	1,8
	Ca/Si	13,5	2,6	4,0
	Ca/Al	19,5	6,1	5,3
Цементный завод г. Искитим	Ca	14,2	1,7	10,0
	Si	5,3	0,9	1,9

Окончание таблицы 6.3.2

	Al	3,6	0,5	1,5
	Ca/Si	16,5	6,3	4,5
	Ca/Al	16,2	4,7	3,7
Угледобывающий район (г. Междуреченск)*	Ca	2,6	1,1	1,4
	Si	7,5	1,3	8,5
	Al	3,8	0,9	2,4
	Ca/Si	0,9	0,7	0,2
	Ca/Al	0,8	0,4	0,3
ГРЭС (г. Мыски)*	Ca	1,2	0,3	1,1
	Si	2,8	0,8	1,5
	Al	2,6	0,5	1,7
	Ca/Si	0,2	0,1	0,001
	Ca/Al	0,3	0,1	0,001
Завод по производству бетонных и железобетонных конструкций (г. Томск)*	Ca	2,4	0,6	1,5
	Si	11,4	2,2	12,7
	Al	5,9	1,3	5,9
	Ca/Si	0,2	0,1	0,1
	Ca/Al	0,3	0,1	0,1
ГРЭС (г. Томск)*	Ca	2,3	1,9	0,6
	Si	6,5	0,9	7,7
	Al	4,0	1,2	2,0
	Ca/Si	0,1	0,1	0,001
	Ca/Al	0,2	0,2	0,001
Кирпичный завод (г. Томск)*	Ca	1,5	0,5	0,8
	Si	9,4	1,3	8,4
	Al	3,8	0,5	2,9
	Ca/Si	0,1	0,04	0,06
	Ca/Al	0,2	0,05	0,1
Фон*	Ca	4,9	3,2	0,8
	Si	3,3	1,2	1,2
	Al	4,9	3,2	0,8
	Ca/Si	0,2	0,1	0,001
	Ca/Al	0,1	0,09	0,001

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

Таким образом, по результатам литературного обзора представлены основные минеральные фазы цементного клинкера (алит или хатрурит, белит, алюминат, алюмоферрит или браунмиллерит), которые образуются при высокотемпературном техногенезе (1000 – 1450 °C) в процессе производства цемента.

Техногенные минеральные фазы цементного клинкера могут поступать в окружающую среду, поэтому в данной работе выполнена оценка минерально-вещественного состава нерастворимого осадка

снегового покрова в районах размещения цементных заводов. Нами установлено, что основу нерастворимого осадка составляют кальцит и техногенные образования (браунмиллерит и хатрурит), которые выделены как минералы-индикаторы, характеризующие влияние цементных заводов.

В нерастворимом осадке содержания кальцита находятся в пределах 59–94 %, браунмиллерита – 2–15%, хатрурита – 27–29%, соответственно. Средние содержания кальцита в пробах нерастворимого осадка существенно не меняется на расстоянии до 1 и 1-3 км от цементного завода г. Топки – 80,1 и 79,6 %, соответственно. По мере удаления от завода г. Искитим содержания кальцита в среднем увеличиваются с 76,1 до 91,1 %. Средние содержания техногенных образований в нерастворимом осадке повышаются в 4 раза при удалении до 3 км от завода г. Топки, и уменьшаются в 2 раза – от завода г. Искитим.

По элементному составу микрочастицы в нерастворимом осадке снегового покрова разделены на три вида: кальциевые (вероятно, кальцит), кальций-железистые (вероятно, браунмиллерит), кальциевые с примесями различных металлов (Zn, Cr, Sn, Cu, Zr, Bi, La, Ce, Nd, Pb, Cd, Sr, Ba). Выделено преобладание в микрочастицах таких химических элементов, как Ca, Si, Al, поэтому предложено использовать отношения Ca/Si и Ca/Al для идентификации выбросов твердых частиц от цементных заводов в окружающей среде. Установлено, что индикаторным показателем отношений Ca/Si и Ca/Al являются медианные значения (> 4 ед.) в микрочастицах нерастворимого осадка в районах размещения цементных заводов. Показано, что отношения макроэлементов в микрочастицах до 4 раз выше фоновых показателей (0,1–0,2 ед.) и значений для проб, отобранных в окрестностях предприятий других отраслей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В радиусе до 1 км в районах размещения цементных заводов юга Западной Сибири величины пылевой нагрузки варьируют в диапазоне от 57 до 4600 мг/(м²·сут.). По мере удаления от заводов выявлено экспоненциальное уменьшение в 3–6 раз уровней пылевой нагрузки на расстоянии до 3 км по направлению основного массопереноса атмосферных примесей. Уровень пылевой нагрузки относительно фона изменяется от очень высокого до высокого в зоне влияния цементного завода г. Топки, от высокого до среднего – в зоне влияния завода г. Искитим, что вероятно связано с различными объемами производства цемента. Нерастворимый осадок снегового покрова при этом состоит преимущественно из частиц размерами 40–100 мкм.

2. Общие геохимические особенности нерастворимого осадка снегового покрова в зоне влияния цементных заводов обусловлены повышенными содержаниями Са и лантаноидов (La, Ce, Sm, Tb, Yb) относительно фона (от 2 до 30 раз). Характерными, при этом, элементами для нерастворимого осадка из зоны влияния цементного завода г. Топки являются Cd, V, U, Sr; для завода г. Искитим – As, Sb, Hg, Co, Zn, Mo. Геохимические особенности нерастворимого осадка связаны с использованием техногенных и природных добавок, а также сырьевого карбонатного компонента, которые применяются при производстве цемента. Элементы-индикаторы, характеризующие особенности химического состава нерастворимого осадка снегового покрова, на 35–40 % сконцентрированы во фракциях 20–40 и <20 мкм, на 40–45 % – во фракции 40–100 мкм.

3. В нерастворимом осадке снегового покрова минералами-индикаторами, характеризующие особенности его минерально-вещественного состава, являются кальцит (природный), браунмиллерит и хатрурит (техногенные). Определены диапазоны соотношений природных (59–94%) и техногенных (2–29%) минералов-индикаторов. Элементный состав микрочастиц нерастворимого осадка позволил выделить три вида Са-

содержащих микрочастиц – кальциевые, кальций-железистые, кальциевые с примесями металлов. Установлены индикаторные отношения Ca/Al и Ca/Si (больше 4 ед.) для микрочастиц нерастворимого осадка, которые отражают специфику аэротехногенного влияния цементных заводов на среду обитания.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адлер, Ю. А. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. 2-е изд., перераб. и доп. / Ю.А. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. М.: Наука, 1976. – 280 с.
2. Анализ рынка цемента в России. СМ PRO – Режим доступа: https://soyuzcem.ru/upload/iblock/be8/%D0%A6%D0%B5%D0%BC%D0%B5%D0%BD%D1%82%D0%BD%D1%8B%D0%B9%20%D0%B1%D1%8E%D0%B%D0%BB%D0%B5%D1%82%D0%B5%D0%BD%D1%8C_%D0%B0%D0%B2%D0%B3%D1%83%D1%81%D1%82%202023.pdf
3. Артамонова, С. Ю. Уран и торий в аэрозольных выпадениях г. Новосибирска и его окрестностей (Западная Сибирь) / С. Ю. Артамонова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331 – № 7. – С. 212–223.
4. Беседин, П. В. Исследование и оптимизация процессов в технологии цементного клинкера. /П. В. Беседин, П. А. Трубаев. Белгород: Изд-во БелГТАСМ, БИЭИ, 2004. – 420 с.
5. Бортникова, С. Б. Методы анализа данных загрязнения снегового покрова в зонах влияния промышленных предприятий (на примере г. Новосибирск) / С. Б. Бортникова, В. Ф. Рапута, А. Ю. Девятова, Ф. Н. Юдахин // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2009. – № 6. – С. 515–525.
6. Брель, О. А. География Кемеровской области - Кузбасса: учебное пособие / О. А. Брель, А. И. Зайцева, Ф. Ю. Кайзер. – Кемерово, 2021. – 146 с.
7. Буренков, Э. К. Задачи и методы разномасштабного эколого-геохимического картирования. Эколого-геохимические исследования в районах интенсивного техногенного воздействия / Э. К. Буренков, И. А. Морозова, Р. С. Смирнова [и др]. – М.: ИМГРЭ, 1990. – С. 4–15.
8. Бутт, Ю. М. Портландцементный клинкер / Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев. – Москва: Стройиздат, 1967. – 304 с.

9. Василенко, В. Н. Мониторинг загрязнения снежного покрова / В. Н. Василенко, И. М. Назаров, Ш. Д. Фридман. – Л.: Гидрометиздат, 1985. – 181 с.
10. Вишаренко, В. С. Экологические проблемы городов и здоровье человека / В.С. Вишаренко, Н. А. Толоконцев. – Л.: СПб.: Знание, 2002. – 32 с.
11. Власов, Д. В. Геохимия тяжелых металлов и металлоидов в ландшафтах Восточного округа Москвы: дис. ... канд. географ. наук: 25.00.23 // Власов Дмитрий Валентинович. – М., 2015. – 160 с.
12. Володина, Д. А. Оценка эколого-геохимической обстановки в зонах воздействия цементных заводов по анализу состава твердой фазы снегового покрова (гг. Топки, Искитим): магистерская диссертация / Д. А. Володина, ТПУ, Инженерная школа природных ресурсов (ИШПР), Отделение геологии; науч. рук. А.В. Таловская. – Томск, 2020.
13. Володина, Д. А. Оценка пылеаэрозольного загрязнения в зоне влияния цементного завода на основе изучения снегового покрова (Новосибирская область) / Д. А. Володина, А. В. Таловская, Е. Г. Язиков, А. Ю. Девятова, А. В. Еделев // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 10. – С. 69–85.
14. Геохимия окружающей среды / Ю. Е. Саэт, Б. А. Ревич, Е. П. Янин и др. – М.: Изд-во «Недра», 1990. – 335 с.
15. ГОСТ Р 56196-2014. Добавки активные минеральные для цементов. Общие технические условия. – Москва: Стандартинформ, 2015. – 9 с.
16. Григорьев, Н. А. Среднее содержание химических элементов в горных породах, слагающих нижнюю часть континентальной коры / Н. А. Григорьев // Геохимия. – 2003. – № 7. – С. 785–792.
17. Девятова, А. Ю. Тяжелые металлы в депонирующих средах и прогнозная модель переноса примесей от стационарных техногенных источников: на примере г. Новосибирска: дис. ... канд. геол.-минерал. наук: 25.00.36 / Девятова Анна Юрьевна. – Томск, 2006. – 150 с.

18. Доклад о состоянии окружающей среды г. Искитима / Администрация г. Искитима Новосибирской области. – Искитим, 2019 – 77 с.
19. Доклад о состоянии и охране окружающей среды Кемеровской области в 2016 году / Администрация Кемеровской области. – Кемерово, 2016. – 162 с.
20. Дуров, В. В. Охрана атмосферного воздуха в цементной промышленности /В.В. Дуров // Цемент и его применение. – 1998. – № 6. – С. 2–3.
21. Инвестиционный паспорт г. Искитим Новосибирской области. – г. Новосибирск, 2017. – 58 с.
22. Инвестиционный паспорт Искитимского района Новосибирской области. – г. Новосибирск, 2012. – 56 с.
23. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Производство цемента. ИТС-6-2015 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200128666?ysclid=lszgl6wv6v397962878>
24. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Производство цемента. ИТС-6-2022 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://e-ecolog.ru/docs/QEidbw9mnlSgeoMbmM-Ew?utm_referrer=https%3A%2F%2Fyandex.ru%2F
25. Исабекова, В. Ш. Влияние производства цемента на окружающую среду. / В. Ш. Исабекова, А. К. Бекболотова, Г. А. Мамбетова // Известия КГТУ им. И. Раззакова. –2014. – №33. – С. 485–488.
26. Ивачев, А. В. Проект реконструкции цеха помола ООО «Топкинский цемент»: дипломный проект / А. В. Ивачев; Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ), Институт физики высоких технологий (ИФВТ), Кафедра технологии силикатов и наноматериалов (ТСН); науч. рук. В. А. Лотов. — Томск, 2016.
27. Исполнительное решение комиссии, устанавливающее заключения по наилучшим доступным технологиям (НДТ) согласно Директиве 2010/75/EU

[Электронный ресурс]. – Режим доступа:

https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/inline-files/CLM%202013_163%20Russian%20ENV-2021-00258-01-00-RU-TRA-00.pdf

28. Казакова, Н. А. Влияние цементной промышленности на загрязнение окружающей среды. // Publishing house Education and Science s.r.o. URL: <http://masters.donntu.org/2015/feht/ohnenna/library/article7.htm>
29. Касимов, Н. С. Геохимия ландшафтов Восточной Москвы / Н. С. Касимов, Д. В. Власов, Н. Е. Кошелева, Е. М. Никифорова. – М.: АПР, 2016. – 276 с.
30. Касимов, Н. С. Геохимия снежного покрова в Восточном округе Москвы / Н. С. Касимов, Н. Е. Кошелева, Д. В. Власов, Е. В. Терская // Вестник МГУ. Сер. 5. География. – 2012. – С. 1424.
31. Касимов, Н. С. Кларки химических элементов как эталоны сравнения в экогеохимии / Н. С. Касимов, Д. В. Власов // Вестник МГУ. Сер. 5. География. – 2015. – № 2. – С. 7–17.
32. Какарека, С.В. Выбросы тяжелых металлов в атмосферу: Опыт оценки удельных показателей / С. В. Какарека, В. С. Хомич, Т. И. Кухарчик [и др.]. – Минск: Институт геологических наук НАН Беларуси, 1998. – 156 с.
33. Кику, П. Ф. Среда обитания и экологозависимые заболевания человека / П. Ф. Кику, С. Н. Бениова, Б. И. Гельцер. – Владивосток: Дальневост. федерал. ун-т, 2017. – 390 с.
34. Классен, В. К. Технология и оптимизация производства цемента / В. К. Классен. – Изд-во БГТУ, 2012. – С. 308
35. Комар, А. Г., Строительные материалы и изделия / А. Г. Комар. – Москва: Высшая школа, 1988. – 527 с.
36. Коробова, О. С. Экологические аспекты цементного производства / О. С. Коробова, А. С. Ткачева // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2016. – №7 – С. 42–46.

37. Королёв, А. Н. Тяжелые металлы в почвах и овощных культурах в зоне влияния цементного завода города Семей (Республика Казахстан) / А. Н. Королёв, В. А. Боев // Вестник Омского ГАУ. – 2017. – №3. – С. 74–79.
38. Котельников, А. Д. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 200 000. 2-е изд. Серия Кузбасская. Лист N-44-XVIII – Черепаново. Объяснительная записка. / А. Д. Котельников, С. В. Максиков, И. В. Котельникова, Н. А. Макаренко, К. С. Субботин. – М.: Изд-во МФ ВСЕГЕИ, 2008. – 200 с.
39. Котова, Е. И. Оценка влияния местных источников загрязнения и дальнего переноса на формирование ионного состава атмосферных осадков и снежного покрова прибрежной зоны западного сектора Арктики: автореф. дис. ... канд. геогр. наук: 25.00.36 / Котова Екатерина Ильинична. – Ростов н/Дону, 2013. – 23 с.
40. Кузнецов, В. Г. Специальные тампонажные материалы для низкотемпературных скважин / В. Г. Кузнецов, В. П. Овчинников, П. В. Овчинников, В. И. Урманчеев, А. А. Фролов, А. А. Шатов. – М: ООО «Недра-Бизнес-центр», 2002. – 115 с.
41. Лашина, В. В. Загрязнение атмосферы при производстве цемента и опыт по снижению выбросов углекислого газа на предприятиях цементной промышленности Германии и России / В. В. Лашина, А. И. Петрова, И. В. Петров // Научный вестник МГГУ. – 2011. – № 12. – С. 26–33.
42. Леженин, А. А. Оценка влияния рельефа местности на распространение пылевых выбросов Искитимского цементного завода / А. А. Леженин, В. Ф. Рапута, Т. В. Ярославцева, И. А. Соловьёва // Интерэкспо ГЕО-Сибирь. – 2015. – Т.1. – С. 144–160.
43. Малков, А. В. Современные промышленные объекты и их безопасность / А. В. Малков // Экология и промышленность России. – 2001. – №3. – С. 33 – 34.
44. 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.

45. Материалы оценки воздействия на окружающую среду хозяйственной и иной деятельности по проектной документации «Отработка Соломинского месторождения известняков и глин». [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.admtmo.ru/sfery-deyatelnosti/ekologiya/?ELEMENT_ID=5936

46. Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения территории городов химическими элементами / Б. А. Ревич, Ю. И. Саэт, Р. С. Смирнова, Е. П. Сорокина. – М.: ИМГРЭ, 1982. – 111 с.

47. Методические рекомендации по геохимической оценке источников загрязнения окружающей среды / Ю. Е. Саэт, И. Л. Башаркевич, Б. А. Ревич. – М.: ИМГРЭ, 1982. – 66 с.

48. Методические рекомендации по оценке степени загрязнения атмосферного воздуха населенных пунктов металлами по их содержанию в снежном покрове и почве / Б. А. Ревич, Ю. Е. Саэт, Р. С. Смирнова. – М.: ИМГРЭ, 2006. – 7 с.

49. Михальчук, А. А. Многомерный статистический анализ эколого-геохимических измерений. Часть II. Компьютерный практикум: учебное пособие / А. А. Михальчук, Е. Г. Язиков. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – 152 с.

50. Морозов, С. В., Оценка выпадений органических и неорганических примесей в окрестностях цементного завода / С. В. Морозов, В. Ф. Рапуга, В. В. Коковкин // ИНТЕРЭКСПО ГЕО-СИБИРЬ. – 2019. – Т. 4. – № 1. – С. 113–120.

51. Московченко, Д. В. Геохимическая характеристика снежного покрова г. Тобольск / Д. В. Московченко, Р. Ю. Пожитков, А. В. Соромотин / Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 5. – 156–169.

52. Назаров, И. М. Использование сетевых снегосъемок для изучения загрязнения снежного покрова / И. М. Назаров, Ш. Д. Фридман, О. С. Ренне // Метеорология и гидрология. – 1978. – № 7. – С. 74–78.
53. 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 АН Литовской ССР. – 1976. – № 3. – С. 7–12.
54. Новикова, И. И. Гигиеническое обоснование инновационной модели профилактики нарушений здоровья населения в условиях воздействия цементной пыли / И. И. Новикова, А. Ф. Щербатов, В. Н. Михеев, А. В. Сорокина, Н. А. Зубцовская // Медицина труда и экология человека. – 2021. – № 3. – С. 76–95.
55. Новикова, И. И. Гигиеническая оценка влияния среды обитания крупного промышленного города на здоровье детей и подростков // Здоровье населения и среда обитания. – 2005. – № 10(151). – С. 38–41.
56. Пашкевич, М. А. Мониторинг загрязнения почв в районе воздействия ОАО Новоросцемент / М. А. Пашкевич, А. В. Алексеенко // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2015. – № 10. – С. 369–376.
57. Перельман, А. И. Геохимия эпигенетических процессов / А. И. Перельман. – М.: Недра, 1965. – 272 с.
58. Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 25 сентября 2007 г. N 74 "О введении в действие новой редакции санитарно-эпидемиологических правил и нормативов СанПиН 2.2.1/2.1.1.1200-03 "Санитарно-защитные зоны и санитарная классификация предприятий, сооружений и иных объектов" [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://umc38.ru/wp-content/uploads/2016/11/Postanovlenie-74-ot-25.09.07.pdf>
59. Потапова, Е. Н. Производство цемента Энциклопедия технологий. Эволюция и сравнительный анализ ресурсной эффективности

- промышленных технологий / Е. Н. Потапова, М. А. Волосатова. – Издательство: Центр экологической промышленной политики, 2019. – 112 с.
60. Популярная цементология. ЕВРОЦЕМЕНТ групп [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://omega-krd.ru/sites/default/files/populyarnaya_cementologiya.pdf
61. Программа ПЭЭФ АО «Искитимцемент» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://minpromtorg.gov.ru/docs/#!programma_povysheniya_ekologicheskoy_effektivnosti_ao_iskitimcement
62. Проектная документация «Отработка Соломинского месторождения известняков и глин». [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.admtmo.ru/sfery-deyatelnosti/ekologiya/?ELEMENT_ID=5936
63. Рапута, В. Ф. Экспериментальные и численные исследования выпадений пыли в окрестностях Искитимского цементного завода / В. Ф. Рапута // Труды II Всеросс. науч. конф. с межд. участием «Водные и экологические проблемы Сибири и Центральной Азии». – Барнаул: ИВЭП СО РАН. – 2014. – Т. 2. – С. 280–285.
64. Рапута, В. Ф. Анализ данных наблюдений аэрозольного загрязнения снегового покрова в окрестностях Томска и Северска / В. Ф. Рапута, А. В. Таловская, В. В. Коковкин, Е. Г. Язиков // Оптика атмосферы и океана. – 2011. – Т. 24. – № 1. – С. 74–78.
65. РД 52.04.186-89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. – М.: Метеоагенство Росгидромета, 1991. – 860 с.
66. Рихванов, Л. П. Эколого-геохимические особенности природных сред Томского района и заболеваемость населения / Л. П. Рихванов, Е. Г. Язиков, Ю. И. Сухих [и др.]. – Томск: Издательств ИП Серкова Т.И., 2006. – 216 с.
67. Савенко, В. С. Природные и антропогенные источники загрязнения атмосферы / В. С. Савенко – М.: ВИНТИ, 1991. – 210 с.
68. Самусик, Е. А. Содержание некоторых тяжелых металлов в почвах в зоне влияния предприятий цементного производства / Е. А. Самусик, С. Е.

Головатый // Сахаровские чтения 2017 года: экологические проблемы XXI века. Материалы 17-й международной научной конференции: в 2-х частях. – 2017. – Т.2. – С. 178–179.

69. Силенов, А. Р. Современное состояние и текущие тенденции развития цементной промышленности России / А. Р. Силенов, О. Б. Ветрова // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – № 12. – С. 61–64.

70. Смыков, В. В. Экологической безопасности – особое внимание / В. В. Смыков // Экология и промышленность России. – 2005. – № 3. – С. 41–47.

71. Соромотин, В. А. Влияние выбросов цементного завода на растительный покров Центральной Якутии: на примере Мохсоголлохского цементного завода: автореферат дис. ... кандидата биологических наук: 03.00.16 / Соромотин Владимир Алексеевич. – Якутск, 2008. – 21 с.

72. Строкин, К. Б. Изменение структурно-фазового состава цементного бетона при микробиологической коррозии / К. Б. Строкин, Д. Г. Новиков, В. С. Коновалова, Н. С. Касьяненко // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2021. – № 11. – С. 106–113.

73. Судыко, А. Ф. Определение урана, тория, скандия и некоторых редкоземельных элементов в двадцати четырех стандартных образцах сравнения инструментальным нейтронноактивационным методом / А. Ф. Судыко // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: Материалы V Международной конференции. – Томск: СТТ, 2016. – С. 620–625.

74. Сыцевич, В. С. Эколого-геохимическая характеристика территории в окрестностях цементного завода по данным изучения твердого осадка снега (г. Искитим, Новосибирская область): бакалаврская работа / В. С. Сыцевич; ТПУ, Институт природных ресурсов (ИПР), кафедра ГЭГХ; науч. рук. А.В. Таловская. – Томск, 2014. – 100 с.

75. Таймасов, Б. Т. Технология производства портландцемента: Учеб. пособие. / Б. Т. Таймасов. – Шымкент, Изд-во ЮКГУ, 2003. – 297 с.

76. Таловская, А. В. Оценка эколого-геохимического состояния районов г. Томска по данным изучения пылеаэрозолей: дис. ... канд. геол.-минерал. наук: 25.00.36 / Таловская Анна Валерьевна. – Томск, 2008. – 185 с.
77. Таловская, А. В. Экогеохимия атмосферных аэрозолей на урбанизированных территориях юга Сибири (по данным изучения состава нерастворимого осадка снегового покрова): дис. ... д-ра геол.-минерал. наук: 1.6.21 / Таловская Анна Валерьевна. – Томск, 2022. – 373 с.
78. Топкинский цемент [офиц. сайт] URL : <https://topkinsky.sibcem.ru/about/>
79. Турбина, Е. С. Оценка пылевого загрязнения атмосферного воздуха Теплоозерским цементным заводом методом снеговой съемки / Е. С. Турбина // Вестник Приамурского государственного университета им. Шолом-Алейхема. – 2016. – № 3. – С. 58–65.
80. Удачин, В. Н. Геохимия горно-промышленного техногенеза Южного Урала / В. Н. Удачин, П. Г. Аминов, К. А. Филлипова. – Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2014. – 252 с.
81. Фекличев, В. Г. Классификация производств и процессов, поставляющих в природу техногенные и условно техногенные минералы / В. Г. Фекличев // Проблемы экологической минералогии и геохимии: Тез. докл. годовичного собр. Минерал. общ. РАН, г. Санкт-Петербург, 21–23 мая 1997 г. – Санкт-Петербург: Изд-во СПбГУ, 1997. – С. 27–28.
82. Филимоненко, Е. А. Эколого-геохимическая обстановка в районах расположения объектов теплоэнергетики по данным изучения нерастворимой и растворимой фаз снега (на примере Томской области): дис. ... канд. геол.-минерал. наук: 25.00.36 / Филимоненко Екатерина Анатольевна. – Томск, 2015. – 152 с.
83. Хоботова, Э. Б. Изучение распределения тяжёлых металлов по дисперсным фракциям цементной пыли / Э. Б. Хоботова, М. И. Уханёва, Т. А. Семенович, О. Г. Махова, Н. М. Пантелеева // Вісник Харківського національного автомобільно-дорожнього університету. – 2005. – С. 1–3.

84. Холодов, А. С. Влияние твердых взвешенных частиц атмосферного воздуха населенных пунктов на здоровье человека. / А. С. Холодов, К. Ю. Кириченко, К. С. Задорнов, К. С. Голохваст // ВЕСТНИК КамчатГТУ. – 2019. – № 49. – С. 81–88.
85. Христофорова, Н. К. Экологические проблемы региона: Дальний Восток – Приморье. – Владивосток / Н. К. Христофорова. – Хабаровск: Хабаровск. кн. изд-во, 2005. – 304 с.
86. Чекиров, К. Б. Влияние цементного загрязнения на содержание общего хлорофилла у вида *Zea Mays* / К. Б. Чекиров, Б. Жусупова, Д. Илхан, Н. Омурзакова, И. О Ибрахим // Молодой ученый. – 2019. – № 48 (286). – С. 93–97.
87. Шатилов, А. Ю. Вещественный состав и геохимическая характеристика атмосферных выпадений на территории Обского бассейна: дис. ... канд. геол.-минерал. наук: 25.00.36 / Шатилов Алексей Юрьевич. – Томск, 2001. – 24 с.
88. Шахова, Т. С. Влияние нефтеперерабатывающих заводов на эколого-геохимическую обстановку прилегающих территорий по данным изучения снегового покрова (на примере гг. Омск, Ачинск, Павлодар): дис. ... канд. геол.-минерал. наук 25.00.36 / Шахова Татьяна Сергеевна. – Томск, 2018. – 192 с.
89. Шевченко, В. П. Влияние аэрозолей на среду и морское осадконакопление в Арктике / В. П. Шевченко. – М.: Наука, 2006. – 226 с.
90. Шелухо, В. П. Ослабление сосновых насаждений выбросам и цементного производства / В. П. Шелухо // Лесной журнал. – 1997. – № 1–2. – С. 115–118.
91. Шелухо, В. П. Снижение продуктивности сосновых древостоев в зоне влияния цементных производств / В. П. Шелухо, М. В. Сукалин // Охрана лесных экосистем и рациональное использование лесных ресурсов. – М.: МГУЛ, 1994. – С. 14.

92. Шестаков, Ю. Г. Математические методы в геологии / Ю. Г. Шестаков. – Красноярск: Изд-во Красноярского университета, 1988. – 208 с.
93. Штарк, Й. Цемент и известь / Й. Штарк, Б. Вихт. – Киев, 2008. – 469 с.
94. Щербатов, А. Ф. Мониторинг загрязнения снежного покрова в районе Искитимского цементного завода / А. Ф. Щербатов, В. Ф. Рапута, В. В. Турбинский, В. А. Хмелёв, С. Е. Олькин, Т. В. Ярославцева // Дистанц. методы зонд. Земли и фотограмм, мониторинг окр. среды, геоэкол. (Интерэкспо ГЕО-Сибирь-2014). – Н-ск: СГГА. – 2014. – Т. 1. – С. 163–168.
95. Язиков, Е. Г. Экогеохимия урбанизированных территорий юга Западной Сибири: дис. ... д-ра геол.-минерал. наук: 25.00.36 / Язиков Егор Григорьевич. – Томск, 2006. – 423 с.
96. Янин, Е. П. Эмиссия ртути в атмосферу при производстве цемента в России / Е. П. Янин. – М.: ИМГРЭ, 2004. – 20 с.
97. 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. 27–34.
98. Ярославцева, Т. В. Численная реконструкция полей аэрозольных выпадений примесей по данным наземного и спутникового мониторинга / Т. В. Ярославцева, Р. А. Амикишиева, В. Ф. Рапута // Труды Международной конференции «Актуальные проблемы вычислительной и прикладной математики». – Новосибирск: Изд-во Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт вычислительной математики и математической геофизики» Сибирского Отделения Российской академии наук, 2019. – С. 575 – 580.
99. Al faifi, T. Effect of heavy metals in the cement dust pollution on morphological and anatomical characteristics of *Cenchrus ciliaris* L. / T. Al faifi, A. El-Shabasy // Saudi Journal of Biological Sciences. – 2021. – №28 (1). – Pp. 1069–1079.

100. Baby, S. Impact of dust emission on plant vegetation of vicinity of cement plant /S. Baby, N. A. Singh, P. Shrivastava, S. R. Nath, S. S. Kumar, D. Singh, K. Vivek // Environmental Engineering and Management Journal. – 2008. – №7(1). – Pp. 31–35.
101. Baldantoni, D. Air biomonitoring of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons near a cement plant. / D. Baldantoni, Nicola F., A. Alfani // Atmospheric Pollution Research. – 2014. – V. 5. – Pp. 262–269.
102. Bertoldi, M. Health effects for the population living near a cement plant: an epidemiological assessment / A. Borgini, A. Tittarelli, E. Fattore, A. Cau, R. Fanelli, P. Crosignani // Environment International. – 2012. – V. 41. – P. 1–7.
103. Beton.ru [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://beton.ru/news/detail.php?ID=336965>
104. Blois, L. Environmental impacts from atmospheric emission of heavy metals: A case study of a cement plant / L. Blois, A. Lay-Ekuakille // Measurement: Sensors. – 2021. – V. 18. – Pp. 100313.
105. Chen, X. The role of brownmillerite in preparation of high-belite sulfoaluminate cement clinker / X. Chen, J. Li, Zh. Lu, S. Ng, Yu. Niu, J. Jiang, Yi. Xu, Zh. Lai, H. Liu // Applied sciences. – 2022. – V. 12(10). – Article number 4980.
106. Darley, E.F. Studies of the effect of cement kiln dust on vegetation / E. F. Darley // Journal of the air pollution control association. – 1996. – V. (16). – Pp. 145–150.
107. Dolgner, R. Repeated surveillance of exposure to thallium in a population living in the vicinity of a cement plant emitting dust containing thallium / R. Dolgner, A. Brockhaus, U. Ewers, H. Weigand, F. Majewski, H. Soddemann // International Archives of Occupational and Environmental Health. – 1983. – V. 52. – Pp. 79–94.
108. Donato, F. Mortality and cancer morbidity among cement production workers: a meta-analysis / F. Donato, G. Garzaro, E. Pira, P. Boffetta //

International archives of occupational and environmental health. – 2016. – V. 89(8). – Pp. 1155–1168.

109. Eom, S.Y. Increased incidence of respiratory tract cancers in people living near Portland cement plants in Korea / E.B. Cho, M.K. Oh, S.S. Kweon, H.S. Nam, Y.D. Kim, H. Kim // International Archives of Occupational and Environmental Health. – 2017. – V. 90(8). – Pp. 859–864.

110. Giordano, F. Impact of cement production emissions on health: effects on the mortality patterns of the population living in the vicinity of a cement plant / F. Grippo, V. Perretta, I. Figà-Talamanca // Fresenius Environmental Bulletin. – 2012. – V. 21(7a). – Pp. 1909–1913.

111. Gustaytis, M. A. Hg in snow cover and snowmelt waters in high-sulfide tailing regions (Ursk tailing dump site, Kemerovo region, Russia) / M. A. Gustaytis, I. N. Myagkaya, A. S Chumbaev // Chemosphere. – 2018. – V. 202. – Pp. 446–459.

112. Huang, Y. Fate of thallium during precalciner cement production and the atmospheric emissions / Y. Huang, J. Liu, X. Feng, G. Hu, Xinyu Li, L. Zhang, L. Y. G. Wang, G. Sun // Process Safety and Environmental Protection. – 2021. – V. 151. – Pp. 158–165.

113. Huhu, K. Characterization of mercury concentration from soils to needle and tree rings of Schrenk spruce (*Picea schrenkiana*) of the middle Tianshan Mountains, northwestern China / X. Liu, J. Guo, B. Wang, G. Xu, G. Wu, Sh. Kang, J. Huang // Ecological indicators. – 2019. – V. 104. – Pp. 24–31.

114. Junge, C. E. Atmospheric chemistry and radioactivity / Christian E. Junge. – N.Y.: Acad. Press, 1963. – 382 p.

115. Kholodov, A. Identification of cement in atmospheric particulate matter using the hybrid method of laser diffraction analysis and Raman spectroscopy. / A. Kholodov, A. Zakharenko, V. Drozd, V. Chernyshev [et al.] // Heliyon. – 2020. – V. 6. – Article number e03299.

116. Kholodov, A. The Influence of cement plant on the atmospheric pollution with microscale particulate matter in Spassk-Dalny town (Primorsky Region, 176

- Russia) – particle size analysis / A. Kholodov, S. Ugay S, V. Drozd, S. Gulkova, K. Golokhvast // *Advances in Intelligent Systems and Computing*. – 2018. – V. 692. – Pp. 1017–1023.
117. Kozłowski, R. Analysis of snow pollutants in an industrial urban zone near the city of Ostrowiec Swietokrzyski / R. Kozłowski, M. Szwed, K. Jarzyna // *Ecological Chemistry and Engineering*. – 2018. – V. 25 (1). – Pp. 7–18.
118. Kumar, S. S. Impact of dust emission on plant vegetation in the vicinity of cement plant / S. S. Kumar, N. A. Singh, V. Kumar, B. Sunisha [et al.] // *Environmental Engineering and Management Journal*. – 2008 – V. 7(1) – Pp. 31–35.
119. Lanteigne, S. Mineralogy and weathering of smelter-derived spherical particles in soils: implications for the mobility of Ni and Cu in the surficial environment / S. Lanteigne, M. Schindler, A. McDonald, K. Skerivas [et al.] // *Water Air Soil Pollut.* – 2012. – V. 223 (7). – Pp. 3619–3641.
120. Lerman, S. Cement kiln dust and the bean plant (*Phaseolus vulgaris* L. Black valentine Var.): In depth investigations into plant morphology, physiology and pathology. PhD Dissertation / S. Lerman. – University of California, Riverside, USA – 1972. – 95 p.
121. Liu, H. Field measurements on particle size distributions and emission characteristics of PM₁₀ in a cement plant of China / H. Liu, F. Yang, Y. Du, R. Ruan, H. Tan, J. Xiao, S. Zhang // *Atmospheric Pollution Research*. – 2019. – V. 10. – Pp. 1464–1472.
122. Marcon, A. Association between PM₁₀ concentrations and school absences in proximity of a cement plant in northern Italy / A. Marcon, G. Pesce, P. Girardi, P. Marchetti [et al.] // *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. – 2014. – V. 217. – Pp. 386–391
123. Murugesan, M. Effect of cement dust pollution on physiological and biochemical activities of certain plants / M. Murugesan, A. Sivakumar, N. Jayanthi, K. Manonmani // *Pollution Research*. – 2004 – V. 23(2). – Pp. 375–378.

124. Nair, S. V. Dispersion of airborne mercury species emitted from the cement plant. / S. V. Nair, J. Kotnik, J. Gačnik, I. Živković [et al.] // *Environmental Pollution*. – 2022. – V. 312. – Article number 120057.
125. Nkhama, E. Effects of airborne particulate matter on respiratory health in a community near a cement factory in Chilanga, Zambia: results from a panel study / E. Nkhama, M. Ndhlovu, J. T. Dvonch, M. Lynam [et al.] // *International Journal of Environmental Research and Public Health*. – 2017. – V. 14(11). – P. 1351.
126. Oguntoke, O. Impact of cement factory operations on air quality and human health in Ewekoro local government area, South-Western Nigeria / O. Oguntoke, A. E. Awanu, H. J. Annegarn // *International Journal of Environmental Studies*. – 2012. – V. 69(6). – Pp. 934–945.
127. Olatunde, K.A. Distribution and ecological risk assessment of heavy metals in soils around a major cement factory, Ibese, Nigeria / K. A. Olatunde, P. A. Sosanya, B. S. Bada, Z. O. Ojekunle, S. A. Abdussalaam // *Scientific African*. – 2020. – V. 9. – Article number e00496.
128. Parada, R. Industrial pollution with copper and other metals in a beef cattle ranch / R. Parada, S. Gonzalez, E. Bergqvist // *Veterinary and Human Toxicology*. – 1987. – V. 29. – Pp. 122–26.
129. Raffetti, E. Cement plant emissions and health effects in the general population: a systematic review / E. Raffetti, M. Treccani, F. Donato // *Chemosphere*. – 2019. – V. 218. – Pp. 211–222.
130. Rossetto, C. M. Mineralogical analysis of brazilian portland cements by the Rietveld method with emphasis on polymorphs M_1 and M_3 of alite / C. M. Rossetto, G. L. Carezzatto, L. G. Martinez, M. Pecchio, X. Turrillas // *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. – 2023. – V. 62 (2). – Pp. 402–417.
131. Saedi, A. Mechanical activation for sulfidic tailings treatment by tailings: Environmental aspects and cement consumption reduction. / A. Saedi, A. Jamshidi-Zanjani, M. Mohseni, A. Khodadadi Darban // *Case Studies in Construction Materials*. – 2023. – V. 14. – Article number e02632.

132. Sai, V. S. Effect of cement dust pollution on trees and agricultural crops / V. S. Sai, M. P. Mishra, G. P. Mishra // *Asian Environment*. – 1987. – V. 9 (1). – Pp. 11–14.
133. Talovskaya, A. V. Macroelement and mineral–phase composition of particulate matter in the impacted area of cement production plant based on snow cover study (Kemerovo region) / A. V. Talovskaya, D. A. Volodina, E. G. Yazikov // *Chemistry for Sustainable Development*. – 2020. – № 27. – Pp. 180–189.
134. Volodina, D. A. Elemental composition of dust aerosols near cement plants based on the study of samples of the solid phase of the snow cover / D. A. Volodina, A. V. Talovskaya, A. Yu. Devyatova, A. V. Edelev, E. G. Yazikov // *Pure and Applied Chemistry*. – 2022. – V. 94 (3). – Pp. 269–274.
135. Won, J. H. Estimation of total annual mercury emissions from cement manufacturing facilities in Korea / J. H. Won, T. G. Lee // *Atmospheric Environment*. – 2012. – V. 62. – Pp. 265–271.